
Paul S. Zielonka

ENTWICKLUNG UND CHARAKTERISIERUNG VON SILIZIUMNITRID-/SILIZIUMKARBID-KOMPOSITEN FÜR DEN EINSATZ IN TRIBOLOGISCH HOCHBEANSPRUCHTEN GLEITSYSTEMEN

SCHRIFTENREIHE DES INSTITUTS
FÜR ANGEWANDTE MATERIALIEN BAND 113



Paul S. Zielonka

Entwicklung und Charakterisierung von Siliziumnitrid-/ Siliziumkarbidkompositen für den Einsatz in tribologisch hochbeanspruchten Gleitsystemen

Schriftenreihe
des Instituts für Angewandte Materialien
Band 113

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Institut für Angewandte Materialien (IAM)

Eine Übersicht aller bisher in dieser Schriftenreihe erschienenen Bände
finden Sie am Ende des Buches.

Entwicklung und Charakterisierung von Siliziumnitrid-/Siliziumkarbidkompositen für den Einsatz in tribologisch hochbeanspruchten Gleitsystemen

von
Paul S. Zielonka



Karlsruher Institut für Technologie
Institut für Angewandte Materialien

Entwicklung und Charakterisierung von Siliziumnitrid-/
Siliziumkarbidkompositen für den Einsatz in tribologisch
hochbeanspruchten Gleitsystemen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktor-Ingenieurs
von der KIT-Fakultät für Maschinenbau des Karlsruher Instituts für
Technologie (KIT) genehmigte Dissertation

von Paul S. Zielonka, M.Sc.

Tag der mündlichen Prüfung: 1. Juni 2022
Hauptreferent: Prof. Dr. rer. nat. Michael J. Hoffmann
Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. Martin Dienwiebel
Korreferent: Priv.-Doz. Dr.-Ing. Günter Schell

Impressum



Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
KIT Scientific Publishing
Straße am Forum 2
D-76131 Karlsruhe

www.ksp.kit.edu





Print on Demand 2023 – Gedruckt auf FSC-zertifiziertem Papier

ISSN 2192-9963
ISBN 978-3-7315-1269-1
DOI 10.5445/KSP/1000153717

Kurzfassung

Zur Reduktion des Kraftstoffverbrauchs und den damit verbundenen Emissionen wurden in den letzten Jahren Motoren mit immer höheren Leistungsdichten entwickelt. Daraus resultieren größere mechanische sowie tribologische Belastungen in den Systemkomponenten, was bei der Konstruktion und der Auswahl der Werkstoffe berücksichtigt werden muss. Ein Beispiel hierfür stellen die Bauteile einer Hochleistungsbenzineinspritzpumpe dar. Keramische Werkstoffe verfügen über ein hohes Potenzial für den Einsatz in solchen hochbeanspruchten Komponenten.

Im Rahmen dieser Arbeit werden Siliziumnitrid–/Siliziumkarbidkompositwerkstoffe für tribologisch hochbeanspruchte Anwendungen entwickelt und charakterisiert. Es wird eine Prozessroute gezeigt, mit der es möglich ist, über einen Gasdrucksinterprozess Komposite mit einem Siliziumkarbidgehalt von bis zu 50 Vol.-% herzustellen. Voraussetzung hierfür ist die Entwicklung eines geeigneten Additivsystems, einer geeigneten Pulveraufbereitung sowie eines darauf abgestimmten Sinterprozesses.

Bei der Charakterisierung der Kompositwerkstoffe wird der Zusammenhang zwischen dem Herstellungsprozess und der entstehenden Mikrostruktur dargestellt. Die Gefügestrukturen der Komposite unterscheiden sich dabei je nach Siliziumkarbidgehalt, da das Wachstum der Siliziumnitridkörner durch das Siliziumkarbid behindert wird. Der Einfluss des Siliziumkarbidgehaltes konnte auch bei den durchgeführten mechanischen Untersuchungen festgestellt werden. Es wird dargelegt, wie das Siliziumkarbid das Risswachstumsverhalten und somit die Bruchzähigkeit sowie das R-Kurvenverhalten beeinflusst.

Tribologisch wurden die Werkstoffe in Modellversuchen im reversierenden Gleitkontakt untersucht. Die entwickelten Komposite zeigen dabei sehr gutes Reib- und Verschleißverhalten, womit das große Potenzial dieser Werkstoffe dargestellt werden konnte.

Abstract

In recent years, engines with higher power densities have been developed to reduce fuel consumption and emissions. This leads to greater mechanical and tribological loads in the system components, which must be taken into account when designing and selecting the materials. Ceramic materials have great potential to be used in such highly stressed components, which is examined using components of a gasoline direct injection pump.

In this work, silicon nitride/silicon carbide composites are manufactured and characterized for tribologically highly stressed applications. A process route is shown with which it is possible to produce composites with a silicon carbide content of up to 50 vol% using a gas pressure sintering process. To achieve this, the development of a suitable additive system, a suitable powder preparation and an adjusted sintering process is necessary.

The characterization of the composite materials shows the influence of the manufacturing process on the resulting microstructure. The microstructures of the composites vary, depending on the silicon carbide content, since the growth of the silicon nitride grains is hindered by the silicon carbide. An influence of the silicon carbide content also was found in all mechanical tests carried out. It explains how the silicon carbide influences the crack growth behavior and thus the fracture toughness and the R-curve behavior.

The friction properties of the composite materials were characterized in tribological experiments with a reciprocating sliding motion. The composites show very good friction and wear behavior which proves the great potential of these materials in tribologically highly stressed applications.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis

Tabellenverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis

Al_2O_3	Aluminiumoxid
BET	Verfahren zur Bestimmung der spezifische Partikeloberfläche
C	Kohlenstoff
DCDC	Double Cleavage Drilled Compression Methode
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
ICL	indentation crack length Methode
MgO	Magnesiumoxid
REM	Rasterelektronenmikroskop
SEVNB	Single Edge V-Notch Beam
Si	Silizium
Si_3N_4	Siliziumnitrid
SiC	Siliziumkarbid
SiO_2	Siliziumoxid
XRD	Röntgendiffraktometrie

Vorwort

Die vorliegende Dissertation entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Angewandte Materialien – Keramische Werkstoffe und Technologien (IAM - KWT) des Karlsruher In- stituts für Technologie (KIT) im Rahmen des vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) geförderten Projektes „HD-BE – Hochdruck-Benzindirekteinspritzung".

Die Bewältigung aller sich mir im Rahmen der Arbeit gestellten Herausforderungen wäre in dieser Form nicht ohne Hilfe und Unterstützung möglich gewesen, wofür ich mich an dieser Stelle gerne bedanken möchte.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Michael J. Hoffmann für seine stete Unterstützung, seine zahlreichen wertvollen Anregungen und die große Freiheit bei der Gestaltung meines Projektes. Vielen Dank für die Möglichkeit, diese Arbeit am IAM-KWT durchführen zu können und für das in mich gesetzte Vertrauen.

Herrn Prof. Dr. Martin Dienwiebel danke ich für das Interesse an meiner Arbeit und die Übernahme des Korreferats.

Mein besonderer Dank gilt Frau Dr. E. Claudia Bucharsky und Herrn Dr. K. Günter Schell. Durch ihre langjährige Förderung und wissenschaftliche Betreuung haben sie großen Anteil an meinem wissenschaftlichen Werdegang weit über diese Arbeit hinaus. Ich danke euch für euer Vertrauen und unsere langjährige Freundschaft.

Herrn Dr. Theo Fett bin ich für die Auswertung der SEVNB-Versuche zu Dank verpflichtet. Darüber hinaus danke ich ihm für das Interesse an meiner Arbeit sowie die wertvollen Beiträge bei Fragen der Bruchmechanik.

Ich danke Herrn Dominic Creek für die Durchführung der aufwendigen Schleifarbeiten und die Unterstützung bei kleineren und größeren Projekten

während meiner Zeit am Institut. Herrn Rainer Müller danke ich für die technische Unterstützung vor allem in Bezug auf die Gasdrucksinterversuche.

Für die Durchführung der tribologischen Untersuchungen und die Hilfe bei tribologischen Fragen bin ich Herrn Dr. Paul Scheiber und Herrn Dr. Johannes Schneider zu großem Dank verpflichtet.

Ich danke Herrn Swen Subotić und Herr Gereon Blätter, die mit ihren Abschlussarbeiten einen wertvollen Beitrag zu dieser Arbeit geleistet haben. Darüber hinaus danke ich Herrn Kevin Postler und Herrn Christian Stern für ihre Unterstützung im Rahmen ihrer Tätigkeit als wissenschaftliche Hilfskraft.

Frau Dr. Susanne Wagner danke ich für die Hilfe bei so manchen verwaltungstechnischen Herausforderungen. Frau Aline Deubel bin ich sehr dankbar für ihre stetige Unterstützung sowie ihre Hilfe bei der gemeinschaftlichen Planung und Durchführung von kleineren und größeren Events und Projekten.

Ein großer Dank gilt auch meinen Kollegen für das herzliche und freundliche Arbeitsklima, die anregenden Diskussionen und die große Hilfsbereitschaft bei Herausforderungen jeglicher Art.

Schlussendlich ist es mir ein großes Anliegen, mich bei meinen Eltern Susanne und Andreas zu bedanken. Mit großem Vertrauen in mich und meine Fähigkeiten haben sie mich immer bestmöglich gefördert. Durch ihre langjährige Unterstützung und ihren Rückhalt haben sie einen unschätzbaren Anteil an dieser Arbeit und den sich mir bietenden Chancen. Dafür möchte ich ihnen ganz herzlich danken.

1 Einleitung

Bei den Bestrebungen nach technischem Fortschritt ist in den letzten Jahrzehnten, neben der Maßgabe leistungsfähigere Produkte zu entwickeln, der ökologische Aspekt immer weiter in den Vordergrund gerückt. Ein Beispiel hierfür ist die Automobilindustrie, in der die immer strenger werdenden gesetzlichen Regularien bezüglich der Emissionen zu einer Vielzahl von neuen technischen Lösungen geführt haben.

Der Kundenwunsch nach leistungsfähigeren Motoren und das Ziel, den Anforderungen bezüglich des Schadstoffausstoßes und der Effizienz gerecht zu werden, führten zu der Entwicklung von Motoren mit einer deutlich höheren Leistungsdichte. Das Downsizing der Motoren wird im Allgemeinen durch eine Turboaufladung der Motoren und eine Kraftstoffdirekteinspritzung ermöglicht [1]. Neben einer Effizienzsteigerung führt die Verwendung einer Direkteinspritzung jedoch zu einem deutlichen Anstieg der Feinstaubemissionen. Um den gesetzlichen Normen gerecht zu werden, ist deshalb der Einsatz eines Feinstaubpartikelfilters auch bei Benzinmotoren unabdingbar, falls nicht andere technische Lösungen zur Verringerung der Partikelemission gefunden werden.

Einen vielversprechenden Ansatz zur Partikelemissionsreduktion stellt die Erhöhung des Einspritzdruckes dar. Dies führt zu einem feineren Kraftstoffspray und ermöglicht darüber hinaus eine gezieltere Steuerung der Einspritzung, wodurch eine deutlich effizientere Verbrennung mit geringeren Emissionen erreicht werden kann. Untersuchungen haben gezeigt, dass durch eine Erhöhung des Kraftstoffeinspritzdruckes von 200 bar auf 1000 bar eine Partikelemissionsreduktion von mehr als 90 %, bei einer gleichzeitigen Reduktion des Verbrauches erreicht werden kann [2]. Ein höherer Einspritzdruck sowie die allgemeine Erhöhung der Leistungsdichte führen jedoch zu größeren Belastungen in den Systemkomponenten. Dies muss bei der Konstruktion und bei der Auswahl der Werkstoffe berücksichtigt werden.

Die gestiegenen Anforderungen an die mechanischen Eigenschaften der verwendeten Werkstoffe erfordern die Anwendung von neuarteigen Hochleistungswerkstoffen. Aufgrund ihrer geringen Dichte, ihrer Hochtemperatur- und Korrosionsbeständigkeit sowie den guten mechanischen Eigenschaften verfügen keramische Werkstoffe über ein großes Potential für den Einsatz in hochbeanspruchten Bauteilen. Durch ihre Anwendung ist eine Erhöhung der Leistungsfähigkeit und der Lebensdauer technischer Systeme bei einer gleichzeitigen Reduktion des Gewichtes möglich.

Darüber hinaus stellt der Einsatz technischer Keramiken in tribologisch hochbeanspruchten Komponenten einen vielversprechenden Ansatz dar, welcher im Rahmen dieser Arbeit für die Anwendung in einer Benzineinspritzpumpe untersucht wurde. Mit dem Ziel, größere Einspritzdrücke erreichen zu können, steigen die Belastungen in den tribologischen Wirkflächen. Eine ölbasierte Medienschmierung ist aus diesem Grund für den Anwendungsfall unabdingbar, wobei ein Eintrag des Benzinkraftstoffes in die Reibflächen vermieden werden muss, da dieser sich negativ auf das Reibverhalten auswirkt. Daraus resultieren hohe Anforderungen an die Passgenauigkeiten der Wirkflächen mit möglichst geringen Spaltmaßen. Aufgrund ihrer Werkstoffeigenschaften sind die Strukturkeramiken Siliziumnitrid und Siliziumkarbid für hochbeanspruchte Gleitkontakte erfolgversprechend. Siliziumkarbid verfügt über eine höhere Härte, Siliziumnitrid ist demgegenüber für seine hohe Bruchzähigkeit bekannt.

Da eine hohe Härte sowie eine hohe Bruchzähigkeit vorteilhaft für die tribologischen Eigenschaften sind, hat die vorliegende Arbeit das Ziel, Siliziumnitrid-/Siliziumkarbidkompositwerkstoffe zu entwickeln und herzustellen, welche den Einzelwerkstoffen aus tribologischer Sicht überlegen sind. Es werden dabei der Einfluss des Siliziumkarbidanteils, der Additivzusammensetzung sowie des Additivanteils auf die Mikrostrukturentwicklung und die mechanischen und tribologischen Eigenschaften untersucht. Die Charakterisierung der tribologischen Eigenschaften erfolgte in Modellversuchen, die den Belastungen in der Kraftstoffpumpe nachempfunden wurden.

Die in dieser Arbeit entwickelten Herstellungsprozesse sowie das entstandene Wissen über die Einflussfaktoren auf die resultierenden Werkstoff-

eigenschaften ermöglichen eine gezielte Anpassung der Kompositeigenschaften an den jeweiligen Anwendungsfall.

2 Kenntnisstand

Siliziumnitrid- sowie Siliziumkarbidkeramiken haben aufgrund ihrer herausragenden Materialeigenschaften das Potenzial, bei Anwendungen mit hohen Temperaturen und mechanischen Belastungen zum Einsatz zu kommen. Sie verfügen unter anderem über eine hohe Festigkeit und Kriechbeständigkeit. Dank ihrer Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit haben sie ein großes Potential für den Einsatz auch bei widrigen Umgebungsbedingungen. Siliziumnitrid verfügt im Speziellen über eine hohe Bruchzähigkeit, Siliziumkarbid über eine hohe Härte. Eine Kombination dieser Eigenschaften durch die Herstellung eines Kompositwerkstoffes ist für die Anwendung, z.B. im Bereich der Turbinen- oder Motorentechnik, sehr vielversprechend [3–5].

2.1 Siliziumnitrid

2.1.1 Kristallstruktur

Die Siliziumnitridkristallstruktur besteht aus leicht verzerrten SiN_4-Tetraedern, die über die Stickstoffatome miteinander verbunden sind. Neben einer trigonalen α-Modifikation existiert eine hexagonale β-Modifikation. Sie unterscheiden sich in ihrer Stapelfolge. Nach Hardie und Jack verfügt β-Siliziumnitrid über eine aus Si_6N_8 bestehende Elementarzelle, welche die Raumgruppe von $P6_3/m$ besitzt. Die Elementarzelle entspricht einer Phenakit-Struktur (BE_2SiO_4), wobei Berillium (Be) durch Silizium (Si) und Sauerstoff (O) durch Stickstoff (N) ersetzt ist [6,7]. Bei β-Si_3N_4 kommt es zur Bildung einer Ringanordnung mit sich abwechselnden Si- und N-Atomen. Diese Ringe verfügen über eine ABAB-Stapelfolge und bilden lange Kanäle in c-Richtung aus [8].

Die Elementarzelle von α-Si_3N_4 weist hingegen eine Raumgruppe von P31c auf. Es liegt eine Stapelfolge von ABCDABCD vor. Die CD-Schicht entspricht dabei der AB-Schicht, ist jedoch um 180° gedreht. Deshalb treten die bei der

β-Modifikation zu beobachtenden Kanäle in diesem Fall nicht auf [9]. Dies ist dafür verantwortlich, dass die Elementarzelle aus $Si_{12}N_{16}$ besteht und gegenüber der Elementarzelle des β-Si_3N_4 über eine fast doppelt so große Seitenlänge in c-Richtung verfügt [5].

Liegt β-Si_3N_4 nahezu spannungsfrei vor, so ist dies bei α-Si_3N_4, aufgrund der Gitterverzerrungen und der Atome auf energetisch ungünstigen Positionen nicht der Fall. Dadurch liegt α-Si_3N_4 in einem metastabilen Zustand vor und wandelt sich bei einer Temperatur von ~1410 °C in die stabile β-Si_3N_4-Modifikation um. Bei der Umwandlung kommt es zu einer Gitterumbildung, welche üblicherweise durch einen Lösungs- und Wiederausscheidungsprozess stattfindet. Im Fall von Silizumnitrid erfolgt die Umwandlung in Gegenwart einer oxinitridischen Flüssigphase, die die nötigen Diffusionsprozesse ermöglicht [8].

2.1.2 Sintern von Siliziumnitrid

Der erste Bericht über eine erfolgreiche Synthese von Siliziumnitrid (Si_3N_4) wurde von Deville und Wöhler im Jahr 1859 veröffentlicht [10].

Seit den 1950er Jahren findet der Herstellungsprozess von Siliziumnitridkeramiken über die Nitrierung von gepresstem Siliziumpulver Anwendung [11]. Das sogenannte reaktionsgebundene Siliziumnitrid (RBSN) weist eine geringe Dichte und eine hohe Verschleißbeständigkeit auf. Eine vollständige Verdichtung ist mit diesem Prozess jedoch nicht möglich, was aufgrund der Restporosität zu einer geringen Festigkeit führt [12].

Auf der Suche nach Hochtemperaturwerkstoffen mit einer hohen Thermoschockbeständigkeit erfolgte eine Intensivierung der Erforschung von Siliziumnitrid in den 1960er Jahren. Ziel war es, neue Werkstoffe für den Einsatz in Verbrennungsmotoren und Turbinen zu entwickeln [5,13]. Im Rahmen eines solchen Forschungsvorhabens konnte 1961 über einen Heißpressprozess und unter Zugabe von MgO zum ersten Mal dichtes Siliziumnitrid hergestellt werden [14].

Aufgrund des großen Anteils an kovalenten Bindungen ist ein Festphasensintern von Siliziumnitrid nicht möglich. Eine vollständige Verdichtung lässt sich nur durch die Zugabe von Sinteradditiven erreichen. Übliche Additive sind Magnesiumoxid (MgO), Siliziumoxid (SiO_2), Yttriumoxid (Y_2O_3) und Aluminiumoxid (Al_2O_3) sowie Seltene-Erden-Oxide, aber auch Mischungen aus Oxiden und Nichtoxiden, wie AlN und ZrN, können eingesetzt werden [4,15].

Auf der Partikeloberfläche des Siliziumnitridpulvers findet sich immer ein gewisser Anteil an Siliziumoxid (SiO_2). Dieser entsteht durch eine Reaktion des Siliziumnitrides mit Luftsauerstoff [16]. Zwischen den Siliziumnitridpartikeln bildet sich in Verbindung mit den Additiven und dem Siliziumoxid während des Sinterprozesses eine oxinitridische Flüssigphase. Mit diesem sogenannten Flüssigphasensintern lassen sich dichte Siliziumnitridkeramiken herstellen.

Beruhend auf dem Modell zum Flüssigphasensintern von Kingery [17] haben Hampshire et al. den Sinterprozess von Siliziumnitrid beschrieben [18]. Kingery beschreibt drei Stadien des Flüssigphasensinterns. Mit dem Aufschmelzen der Additive und der Bildung einer sehr gut benetzenden, flüssigen Phase kommt es in Stadium I zu einer Umlagerung der vorliegenden Partikel. Die treibende Kraft ist in diesem Fall die Kapillarkraft. Die Verdichtung ist dabei abhängig vom Anteil und der Viskosität der vorliegenden flüssigen Phase. Außer bei hohen Additivgehalten ist eine vollständige Verdichtung in diesem Stadium noch nicht möglich. Die weitere Verdichtung in Stadium II wird durch ein Auflösen, eine Diffusion und das anschließende Wiederausscheiden vollzogen. Hierbei kommt es zum Auflösen von metastabilem α-Siliziumnitrid, welches in der sich gebildeten oxinitridischen Schmelze in Lösung geht und sich an β-Siliziumnitridkeimen wieder abscheidet.

Nach Hampshire et al. folgt die Verdichtung in Stadium II folgender Formel:

$$\frac{\Delta V}{V_0} \propto t^{1/n} \qquad (2\text{-}1)$$

Hierbei entspricht V_0 dem Ausgangsvolumen, ΔV der Volumenänderung und t der Zeit. Der Exponent n, der eine Aussage über das Verdichtungsverhalten macht, ist dabei abhängig von dem verwendeten Additiv. So liegt er für Magnesiumoxid (MgO) bei n=3 und für Yttriumoxid bei n=5. Ein Exponent von

n=3 liegt vor, wenn der geschwindigkeitsbestimmende Faktor das in Lösung gehen bzw. das Wiederausscheiden darstellt. Wenn der Prozess über die Diffusion durch die Schmelze bestimmt wird, liegt der Wert bei n=5 [18]. Dies wird jedoch angezweifelt, da von einer Änderung der Mikrostruktur und dem gleichzeitigen Wirken von mehreren Sintermechanismen ausgegangen werden muss, was in dem Modell nicht berücksichtigt wird [19]. Je nachdem, welcher Mechanismus prozessbestimmend ist, spricht man von grenzflächenkontrollierten bzw. diffusionskontrollierten Diffusionsprozessen. Welcher Mechanismus zum Tragen kommt, ist dabei unter anderem von der Additivzusammensetzung abhängig. Das im Rahmen der Arbeit Anwendung findenden Additivsystem bestehend aus Al_2O_3, Y_2O_3 und SiO_2. Hierbei ist die grenzflächenkontrollierte α/β-Umwandlung an den Basalflächen maßgeblich für das Wachstum der Körner [20].

Auch der Anteil an β-Si_3N_4 im Ausgangspulver hat einen großen Einfluss auf den Umwandlungsprozess. Das im Rahmen der Arbeit verwendete Siliziumnitridpulver SN-E10 (UBE, Japan) besitzt einen β-Si_3N_4-Anteil von < 5 Ma.-%, was einen üblichen Wert darstellt. Bei Siliziumnitridpulvern mit einem geringen Anteil an β-Si_3N_4 haben diese aufgrund des großen β-Kornabstandes die Möglichkeit zu wachsen, ohne sich gegenseitig zu behindern. Bei größeren β-Si_3N_4-Anteilen ist die Triebkraft für die Auflösungs- und Wiederausscheidungsprozesse deutlich geringer, was sich auf das Kornwachstum auswirkt [4,21].

Neben der α/β-Umwandlung kommt es in Stadium II zum Auflösen von β-Partikeln. Entscheidend ist hierbei der Durchmesser der Partikel. Wenn sie über einen geringen Durchmesser, kleiner als der kritische Durchmesser d_{krit} verfügen, gehen die β-Partikel in Lösung und scheiden sich an den übergroßen Körnern ab. Der kritische Durchmesser ist dabei abhängig von der Größenverteilung der α- und β-Körner, wobei gerade zu Beginn des Sinterprozesses große α-Si_3N_4-Körner stabiler sind als kleine β-Körner. Darüber hinaus hat die Nitridlöslichkeit in der siliziumhaltigen Schmelze einen Einfluss, wobei eine gute Löslichkeit den kritischen Durchmesser zu höheren Werten verschiebt. Dies ist auch der Fall, wenn ein hoher Anteil an β-Si_3N_4 im Ausgangspulver

vorliegt, da aufgrund des geringen α-Si_3N_4-Anteils kleine β-Körner in größerer Zahl aufgelöst werden [20,22,23].

Stadium III besteht nur noch aus Kornwachstum. Dieses führt zu einer Vergröberung der Mikrostruktur und Verringerung der Porosität, wobei bevorzugt Körner mit geringen Durchmessern und großen Streckungsgraden aufgelöst werden [21].

Silizumnitrid zersetzt sich unter Normaldruck bei einer Temperatur von 1877 °C in elementares Silizium und Stickstoff. Dieser Zersetzungsprozess lässt sich durch das Einstellen eines Stickstoffpartialdruckes während des Sinterprozesses verhindern [16]. Siliziumnitridkeramiken werden vorwiegend mittels eines Heißpressprozesses, Gasdrucksinterprozesses bzw. eines heißisostatischen Pressens gesintert. Das Sintern unter Gasdruck ermöglicht die vollständige Verdichtung von Siliziumnitrid auch bei geringen Additivgehalten. Das Sinterergebnis wird entscheidend vom Zeitpunkt des Druckaufbauschrittes beeinflusst. Dabei gibt es einen Zielkonflikt. Für eine schnelle Verdichtung ist eine feine Mikrostruktur mit hohen Additivgehalten von Vorteil, um das Abgleiten der Körner zu erleichtern. Für die mechanischen Eigenschaften, wie die Bruchzähigkeit und die Hochtemperatureigenschaften, sind jedoch geringe Additivgehalte und eine Mikrostruktur mit großen Streckungsgraden von Vorteil. Entscheidend ist hierbei der Zeitpunkt, bei dem die geschlossene Porosität erreicht ist. Diese liegt bei einer relativen Dichte von ~91 % vor. Bei einer vorliegenden, geschlossenen Porosität kann die Verdichtung durch das Aufbringen eines Gasdruckes beschleunigt werden. So lässt sich eine Mikrostruktur mit geringen Korndurchmessern und großen Streckungsgraden erzeugen [5,24].

2.1.3 Korngrenzphasen

Im Allgemeinen werden die Additive nicht in das Siliziumnitridgitter eingebaut, sondern es bildet sich während des Abkühlschrittes eine Sekundärphase. Die Additive formen in Verbindung mit dem sich auf der Partikeloberfläche befindenden Siliziumoxid in den meisten Fällen eine oxinitridische Schmelze, die beim Abkühlen die so genannte Glasphase bildet.

$$\alpha\text{-}Si_3N_4 + SiO_2 + M_xO_y \rightarrow \beta\text{-}Si_3N_4 + M\text{-}Si\text{-}O\text{-}N\text{-}Phase \quad (2\text{-}2)$$

Man unterscheidet zwischen den Korngrenzfilmen, die sich zwischen den Körnern befinden, und der Sekundärphase an den Trippelpunkten. Die Glasphase in den Korngrenzfilmen liegt dabei immer im amorphen Zustand vor. Die Sekundärphase an den Trippelpunkten kann über einen Glühprozess auch in einen kristallinen Zustand überführt werden [25]. Außer bei sehr geringen Additivanteilen wird die Dicke der Korngrenzfilme von der Glasphasenzusammensetzung bestimmt und ist innerhalb des gesamten Werkstoffes gleich. Die Filmdicke ergibt sich aus einem Kräftegleichgewicht von abstoßenden Van-der-Waals-Kräften und anziehenden elektrostatischen Kräften. Sie liegen dabei im Bereich von 5-20 Å [26–29].

Die Glasphasenzusammensetzung beeinflusst nicht nur die Dicke des Korngrenzfilms, sondern auch maßgeblich die Materialeigenschaften der Siliziumnitridkeramik. Dabei sind die Eigenschaften der Glasphase selbst sowie die Festigkeit der Grenzfläche zu den Siliziumnitridkörnern von großer Relevanz. Abhängig davon, ob die Additive als Netzwerkwandler oder Netzwerkbildner die Glasausbildung beeinflussen, können durch die Variation der zur Anwendung kommenden Additive sowie durch eine Veränderung des Stickstoffanteils die mechanischen Eigenschaften, wie Härte, Dichte und thermischer Ausdehnungskoeffizient, verändert werden [30,31].

Die Korngrenzfestigkeit wird durch das Adsorbtionsverhalten von Seltenen-Erden-Ionen der Glasphase an der Siliziumnitridkornoberfläche bestimmt. Das mechanische Verhalten des Siliziumnitrides wird dabei entscheidend von der Grenzflächenfestigkeit beeinflusst, da sie einen entscheidenden Einfluss auf das Risswachstumsverhalten hat [32]. Die nadelförmigen Körner des Siliziumnitrides ermöglichen die Ausbildung von Risswiderstandsmechanismen, die das Risswachstum hemmen. Dabei ist es notwendig, dass der Riss nicht direkt durch das Korn verläuft, was zu einem Bruch des Korns führt, sondern, dass es zu dem sogenannten Debonding kommt, also einem Rissverlauf um das Korn herum. Dies kann direkt an der Grenzfläche zwischen Korn und Glasphase oder in der Glasphase nahe des Korns stattfinden [22]. Wenn ein Riss

auf die Prismenfläche eines Siliziumnitridkorns trifft, entscheidet die Grenzflächenfestigkeit, ob es zu einem transgranularen oder intergranularen Kornwachstum kommt.

Becher et. al. untersuchten mithilfe von Vickerseindrücken die Grenzflächenfestigkeit in der Siliziumnitridkeramik [22]. Dabei wurde der Winkel θ untersucht, mit dem der Riss auf das Siliziumnitridkorn trifft, sowie die Ablöselänge l_{db} zwischen Korn und Glasphase. Der Winkel θ_{krit}, ab dem es zu einer Ablenkung des Risses an der Kornoberfläche kommt, ist abhängig von der Grenzflächenfestigkeit. Liegt eine geringe Festigkeit vor, so ist ein Debonding der Körner auch bei größeren Winkeln zu erwarten. Damit steigt die Anzahl der Körner, die umgangen und nicht geschnitten werden, was mit einer vermehrten Ausbildung von Risswiderstandsmechanismen einhergeht. Mit steigender Debondinglänge steigt die Reibfläche bei den sich bildenden Reibbrücken, was zu einer Erhöhung des Risswiderstandes führt [22,33,34]. Bei der Verwendung eines Additivsystems bestehend aus Yttriumoxid und Aluminiumoxid konnte gezeigt werden, dass eine Verringerung des Aluminium- und Sauerstoffanteils sowie eine Erhöhung des Yttriumanteils in der Glasphase die Grenzflächenfestigkeit herabsetzt. Somit lässt sich die Grenzflächenfestigkeit über die Verhältnisse der Additive einstellen [35].

Auch die Auskristallisation der Zweitphase an den Trippelpunkten beeinflusst das mechanische Verhalten. Damit lassen sich die Hochtemperatureigenschaften positiv beeinflussen. Durch die Volumenabnahme bei der Kristallisation bilden sich jedoch Spannungen im Werkstoff aus, was sich auf die Festigkeit bei Raumtemperatur auswirkt [25].

2.1.4 Kornwachstum

Die Additivzusammensetzung beeinflusst nicht nur die Ausbildung der intergranularen Glasphase, sondern bestimmt darüber hinaus maßgeblich das Wachstum der Siliziumnitridkörner und somit die sich bildende Mikrostruktur [36].

Siliziumnitrid zeichnet sich durch sein anisotropes Kornwachstum aus und verfügt dadurch über in c-Richtung gestreckte nadelförmige Körner. Ursache hierfür ist die deutlich höhere Wachstumsgeschwindigkeit der Körner in Richtung der Basalflächen im Vergleich zum Wachstum in Richtung der Prismenflächen. Das Wachstum an den Basalflächen ist diffusionskontrolliert im Gegensatz zu den Prismenflächen, an denen eine grenzflächenkontrollierte Wachstumskinetik vorliegt. Die Basalflächen weisen dabei eine Rauigkeit auf, wodurch eine einfache Anlagerung weiterer Ebenen möglich ist. Die Prismenflächen sind hingegen atomar glatt. Nach der Kossel-Stranki-Theorie ist das Kristallwachstum langsam, wenn durch die Bildung einer neuen Lage die Oberflächenenergie deutlich erhöht wird, was an den Basalflächen der Fall ist [37]. Aufgrund des grenzflächenkontrollierten Wachstums hat die Flüssigphasenzusammensetzung einen großen Einfluss auf die Wachstumsgeschwindigkeit an Basalflächen und damit auf den sich einstellenden Streckungsgrad (Kornlänge/Korndurchmesser) der Körner [21]. Dabei spielt der Ionenradius der Seltenen Erden-Additive eine entscheidende Rolle. Es konnte gezeigt werden, dass Ionen mit großen Radien an der Prismenfläche stärker adsorbiert werden als Ionen mit kleinen Radien. Die adsorbierten Ionen an der Oberfläche behindern die Diffusion der Silizium- und Stickstoffatome. Dadurch wird mit einem steigenden Ionenradius das Wachstum an den Basalflächen durch Segregationsprozesse gehemmt, wodurch die Streckungsgrade der Körner ansteigen [32,38]. Die Streckungsgrade der Körner bestimmen wiederum maßgeblich das mechanische Verhalten der Siliziumnitridkeramiken.

2.2 Siliziumkarbid

Siliziumkarbid wurde 1891 von E. G. Acheson entdeckt und gilt neben Siliziumnitrid aufgrund seiner Materialeigenschaften, wie geringe Dichte, hohe Härte sowie Hochtemperatur- und Korrosionsbeständigkeit, als ein potentieller Werkstoff für technische Anwendungen, wie z. B. Gasturbinen [39].

Dabei kann Siliziumkarbid in zwei Kristallstrukturen vorliegen, einer α-Modifikation mit einer hexagonalen Struktur und einer β-Modifikation mit einer kubischen Struktur. Das Kristallgitter ist dabei aus SiC_4-Tetraedern (sp^3-

Hybridisierung von Si) und CSi_4-Tetraedern (sp^3-Hybridisierung von C) aufgebaut, die an ihren Ecken miteinander verbunden sind [3,40]. Für Siliziumkarbid sind eine Vielzahl von unterschiedlichen Stapelfolgen der Tetraederschichten bekannt, was als Polytypismus bezeichnet wird [7]. Man unterscheidet dabei die α- und β-Modifikation. Als β-Modifikation wird dabei üblicherweise die kubische Kristallstruktur bezeichnet. Diese besitzt eine Stapelfolge von ABCABC, woraus sich eine Zinkblende-Struktur ergibt. Die α-Modifikation umfasst alle nicht kubischen Kristallstrukturen, was im Fall des Siliziumkarbides rhomboedrische und hexagonale Strukturen beinhaltet [41]. Die Stapelfolge von ABAB der α-Modifikation führt wiederum zu einer wurtzit-artigen Struktur. Die α-Modifikation kann jedoch weiter unterschiedliche Stapelfolgen aufweisen, wie den Polytyp 4H mit einer Stapelfolge von ABCBABCB und den Polytyp 6H mit einer Stapelfolge von ABCACBABCACB. Die unterschiedlichen Modifikationen können auch in gemischter Form auftreten, was in komplexen Stapelfolgen resultiert [7,40,41]. Darüber hinaus sind ein Vielzahl von Stapelfehler der Polytypen des SiC bekannt [42].

Siliziumkarbid verfügt über einen hohen kovalenten Bindungsanteil und eine geringe Selbstdiffusion, was sich negativ auf das Verdichtungsverhalten auswirkt. Für eine vollständige Verdichtung von Siliziumkarbid sind aus diesem Grund hohe Temperaturen im Bereich von 2500 °C und hoher Druck notwendig. Ein Sintern bei niedrigeren Temperaturen sowie ein druckloses Sintern lassen sich durch die Zugabe von Additiven erreichen. So wurde von Prochazka et al. gezeigt, dass durch die Zugabe von Bor (B) und Kohlenstoff (C) ein Festphasensintern von Siliziumkarbid bei Temperaturen im Bereich von 2100 °C möglich ist. Bor erhöht dabei die Leerstellenkonzentration, indem es Kohlenstoff im Gitter ersetzt. Dadurch wird eine verbesserte Volumendiffusion erreicht. Kohlenstoff soll wiederum das Siliziumoxid auf der Partikeloberfläche entfernen [43].

Dass eine Verdichtung von Siliziumkarbid über ein Flüssigphasensintern möglich ist, wurde von Omori et. al. durch die Zugabe der Additive Al_2O_3 und Y_2O_3 gezeigt [44]. Bei der Auswahl der Additive müssen jedoch Reaktionen berücksichtigt werden, die zwischen dem Siliziumkarbid, dem sich auf der

Partikeloberfläche befindenden Siliziumoxid und den Additiven auftreten können [45]. Neben der Teilchenumlagerung im ersten Sinterstadium stellen Auflösungs- und Wiederausscheidungsprozesse den wichtigste Sintermechanismus dar [46]. Dadurch bilden sich Körner mit einer Kern-/Schalenstruktur aus mit einem Kern, bestehend aus SiC, und einem Randbereich, bestehend aus SiC mit geringen Anteilen an Al, Y und O in fester Lösung [47].

Die Mikrostruktur des flüssigphasengesinterten Siliziumkarbides beinhaltet neben den SiC-Körnern eine sie umgebende Glasphase. Die Glasphasenzusammensetzung ist dabei von den verwendeten Additiven und dem Sinterverfahren abhängig. Can et al. erklärt dies mit dem Verdampfen des SiO_2 während des Gasdrucksinterprozesses, was bei einem Heißpressprozess nicht zu beobachten ist [48]. Bei einem Additivsystem, bestehend aus Al_2O_3 und Y_2O_3, kommt es je nach Additivzusammensetzung und Sinterprozess vorwiegend zur Bildung einer YAG-Phase. In den Trippelpunkten kann eine Auskristallisierung der Glasphase stattfinden. An den Korngrenzen bildet sich hingegen ein dünner, amorpher Glasphasenfilm [48]. Ortiz et al. haben gezeigt, dass die während des Gasdrucksinterprozesses vorherrschende Sinteratmosphäre einen signifikanten Einfluss auf die sich bildende Mikrostruktur hat. So wird bei einer Stickstoffatmosphäre die $\beta \rightarrow \alpha$ - Umwandlung unterdrückt, die in einer Argonatmosphäre vollständig vollzogen wird. Dies führt zu einem Mirkostruktur mit equiaxialen Teilchen [49]. Durch die N_2-Atmosphäre ändert sich auch die Zusammensetzung der Flüssigphase, was unter anderem zu einer Siliziumkarbidkeramik mit einer höheren Härte und Sprödheit, im Vergleich zu einem in einer Argonatmosphäre gesinterten SiC, resultiert [50].

2.3 Siliziumnitrid-/ Siliziumkarbidkompositwerkstoffe

Als Strukturkeramiken finden Siliziumnitrid und Siliziumkarbid in vielen Bereichen Anwendung. Siliziumnitridkeramiken zeichnen sich besonders durch ihre hohe Bruchzähigkeit und Thermoschockbeständigkeit aus. Demgegenüber verfügt Siliziumkarbid über eine höhere Härte, einen höheren E-Modul

sowie eine höhere Hochtemperatur- und Korrosionsbeständigkeit. Aus diesem Grund haben Kompositwerkstoffe, welche die vorteilhaften Materialeigenschaften beider Keramiken miteinander verbinden, großes Potential für technische Anwendungen [3].

Erste Untersuchungen von Siliziumnitrid-/Siliziumkarbidkompositwerkstoffen wurden schon in den 70er Jahren durchgeführt. Aufgrund der auftretenden Reaktionen zwischen der Flüssigphase und dem Siliziumkarbid wurden die Arbeiten jedoch nicht intensiv weiterverfolgt [51]. Nachfolgende Untersuchungen unter der Verwendung von SiC-Whiskern und SiC-Plättchen führten nicht zu der erhofften Verbesserung der mechanischen Eigenschaften. Erst in den 90er Jahren ließen sich aufgrund der verbesserten Ausgangspulverqualität und neuen Herstellungsverfahren Komposite mit den gewünschten Eigenschaften erfolgreich herstellen [4,52].

Zur Herstellung von Si_3N_4/SiC-Kompositen wurden verschiedene Verfahren untersucht. Es ist möglich, über eine Mischungsroute durch das Vermengen von Pulvern sowie die Zugabe von Plättchen oder Whiskern einen homogenen Kompositwerkstoff herzustellen [53,54]. Niihara et al. zeigen eine alternative Herstellungsroute durch das Heißpressen von amorphen Si-C-N-Präkursoren, welche über ein CVD-Verfahren erzeugt wurden [55]. Als dritte Möglichkeit lässt sich ein Kompositwerkstoff über einen Beschichtungsprozess herstellen. Hierbei werden Siliziumnitridpartikel mit SiC bildenden Präkursoren, wie Polysilane, beschichtet, die anschließend pyrolysiert werden [56].

Die Verdichtung erfolgt im Allgemeinen über das für Siliziumnitrid übliche Flüssigphasensintern in einer Stickstoffatmosphäre. Dabei muss die Zersetzung von Siliziumnitrid in Silizium und Stickstoff bei einem zu geringen Stickstoffpartialdruck sowie die Zersetzung des Siliziumkarbides in Siliziumnitrid und Kohlenstoff bei einem zu hohen Stickstoffpartialdruck verhindert werden. Nickel et al. führten in diesem Zusammenhang thermodynamische Berechnungen zur Bestimmung des temperaturabhängigen Stickstoffpartialdrucks durch, bei dem keine Zersetzungsprozesse stattfinden [57].

Die Zersetzung erfolgt nach den folgenden Reaktionsgleichungen [16,57]:

$$Si_3N_4(s) \rightarrow 3\ Si(l) + 2\ N_2(g) \tag{2-3}$$

$$3\ SiC(s) + \ 2\ N_2(g) \rightarrow Si_3N_4(s) + 3\ C(s) \tag{2-4}$$

Die Untersuchungen von Greil et al. zeigen, dass mit steigendem Siliziumkarbidgehalt des Komposites eine Abnahme der relativen Dichte einhergeht. Darüber hinaus wurde eine Abnahme der Verdichtungsraten und eine Verschiebung der Verdichtung zu höheren Temperaturen beobachtet. Es wird angenommen, dass das Siliziumnitrid im Vergleich zum Siliziumkarbid deutlich schneller sintert, wodurch es zur Bildung von Umfangs- und Radialspannungen kommt. Die Verdichtung erfolgt dabei deutlich schneller als bei einem möglichen Kriechprozess [53]. Nach Raj et al. und Bordia et al. gilt für einen Kompositwerkstoff, bei dem eine Komponente deutlich langsamer verdichtet [58–60]:

$$\frac{\Delta\rho}{\Delta\rho_{max}} = 1 - \exp\left(-\frac{9\beta}{4\nu + 9\beta}\frac{t}{\tau}\right) \tag{2-5}$$

Hierbei gilt $\Delta\rho = (\rho - \rho_g)/\rho_g$ und $\Delta\rho_{max} = (1 - \rho_g)/\rho_g$ wobei ρ_g die relative Gründichte darstellt und ρ für die zeitabhängige relative Dichte steht. Darüber hinaus entspricht β dem Verhältnis von Kriech- zu Verdichtungsrate, ν dem Volumenanteil an SiC, t der Sinterzeit und τ einer Zeitkonstante [59].

Daraus ergeben sich zwei Möglichkeiten, die Verdichtungsrate zu erhöhen. Dies ist entweder durch die Reduzierung des Volumenanteils an SiC oder durch die Erhöhung von β möglich. Eine Erhöhung von β lässt sich durch die Verringerung der Partikelgrößen und der Flüssigphasenviskosität sowie durch eine Erhöhung des Flüssigphasenanteils erreichen [53].

Größere Flüssigphasenanteile haben im Allgemeinen jedoch einen negativen Einfluss auf die mechanischen sowie die Hochtemperatureigenschaften.

Deshalb ist ein Ansatz, bei dem durch eine gezielte Auswahl der Additive die Viskosität der Flüssigphase reduziert wird, zu bevorzugen. Auch eine Verringerung der Partikelgrößen und eine homogene Mischung der Pulver durch eine geeignete Pulveraufbereitung ist ein Ansatz zur erfolgreichen Herstellung von Kompositwerkstoffen mit den gewünschten mechanischen Eigenschaften.

2.4 Mechanische Eigenschaften

Die mechanischen Eigenschaften von Siliziumnitridkeramiken können in weiten Bereichen variieren. Sie sind abhängig von den verwendeten Rohstoffen, den gewählten Additiven und den verwendeten Prozessen. Daraus ergeben sich Unterschiede in der resultierenden Dichte, der entstehenden Mikrostruktur und der Werkstoffzusammensetzung, welche die Materialeigenschaften in großem Maß beeinflussen.

2.4.1 Bruchmechanik

Die Festigkeit σ von spröden Materialien ist proportional zur Risszähigkeit K_{Ic} und umgekehrt proportional zur Wurzel der Größe des kritischen Defektes $\sqrt{a}$ im belasteten Volumen. Der Index der Risszähigkeit I gibt dabei die Art der Belastung an. Es handelt sich um eine Zugbeanspruchung senkrecht zur Rissebene, welche die kritischste Belastungsart darstellt und aus diesem Grund ausschlaggebend für die bruchmechanische Betrachtung ist. Hierfür gilt folgende Formel unter Berücksichtigung eines Geometriefaktors Y:

$$\sigma = \frac{K_{Ic}}{\sqrt{a}Y} \tag{2-6}$$

Zur Festigkeitserhöhung ergeben sich folglich zwei Möglichkeiten: Es kann die Defektgröße verringert oder die Bruchzähigkeit erhöht werden. Die Bruchzähigkeit ist hauptsächlich abhängig von der vorliegenden Mikrostruktur und der Additivzusammensetzung. Die Defektgröße wiederum lässt sich durch

Anpassungen im Herstellungsprozess der Keramik, also durch die Pulveraufbereitung, die Formgebung und das Sintern beeinflussen [4].

Die in Form von Poren, Rissen und Einschlüssen vorliegenden Defekte führen unter einer kritischen Belastung zum Bruch der Keramik. Dies erfolgt in Form von Rissen, die sich ausgehend von den Defekten aufgrund einer auftretenden Spannungsüberhöhung an der Rissspitze ausbreiten [61]. Man unterscheidet dabei drei Arten von Rissausbreitungen, die katastrophale, die unterkritische und die stabile Rissausbreitung. Beim katastrophalen bzw. instabilen Risswachstum wächst die Defektgröße a auf die kritische Größe a_c an, was zu einer ungehinderten Rissausbreitung und dem Versagen des Werkstoffes führt.

Unterkritisches Risswachstum erfolgt unter einer konstanten oder zyklischen Last [62]. Bei einer kontinuierlich steigenden Last kann stabiles Risswachstum folgen, wenn ein stark ansteigender Spannungsintensitätsfaktor K_I mit zunehmender Risslänge, ein sogenanntes R-Kurvenverhalten, vorliegt.

Der Spannungsintensitätsfaktor K_I ist dabei abhängig von der Spannung σ und der Größe des Risses a sowie dem Geometriefaktor Y.

$$K_I = \sigma\sqrt{a}Y \qquad (2\text{-}7)$$

Ein Risswachstum erfolgt, wenn die Spannung vor der Rissspitze einen kritischen Wert annimmt. Wird die sogenannte Risszähigkeit K_{Ic}, erreicht, kommt es zur instabilen Rissausbreitung [61].

Neben dieser Betrachtung des Risswachstumsverhaltens, anhand von Spannungsüberhöhungen vor der Rissspitze, gibt es die Möglichkeit eine energetische Betrachtung vorzunehmen. Grundlage bildet das im Jahr 1921 von Griffith vorgestellte Konzept, in dem der Zusammenhang zwischen der Energie zur Erzeugung eines Risses und der Oberflächenenergie der neu zu bildenden Oberflächen hergestellt wird [63].

Der Risswiderstand G_{Ic} entspricht der Energie, die benötigt wird, um einen Riss um eine Flächeneinheit zu vergrößern. Er lässt sich mit der spezifischen Oberflächenenergie der Bruchflächen γ_f wie folgt beschreiben:

$$G_{Ic} = 2\gamma_f \tag{2-8}$$

Dieses Konzept wurde von Irwin und Orowan weiterentwickelt [64,65]. Dabei wird die Energiefreisetzungsrate G_I in Abhängigkeit der Brucharbeit der äußeren Kräfte und der im Bauteil gespeicherten elastischen Energie dargestellt. Irwin stellte damit den Zusammenhang von G_I und K_I her [66]:

$$K_I = \sqrt{G_I E'}$$
$$E' = \begin{cases} E & \text{Ebener Spannungszustand} \\ E/(1-\nu^2) & \text{Ebener Dehnungszustand} \end{cases} \tag{2-9}$$

E entspricht hierbei dem E-Modul und ν der Querkontraktionszahl.

2.4.2 R-Kurvenverhalten

Die bisherigen Betrachtungen gelten für Werkstoffe mit einem idealen, spröden Werkstoffverhalten. Hierbei geht mit einer Erhöhung der Belastung ein Anstieg des Spannungsintensitätsfaktors K_I sowie der Energiefreisetzungsrate G_I einher.

Siliziumnitrid gehört jedoch zu einer Klasse von Werkstoffen, die ein so genanntes R-Kurvenverhalten aufweisen. Nachdem Irwin das R-Kurven-Konzept anhand von Metallen vorgestellt hatte, wurde es von Hübner und Jillek das erste Mal für Keramiken angewandt [67]. Bei einem R-Kurvenverhalten kommt es mit steigender Risslänge Δa zu einem Anstieg der notwendigen Energie, welche benötigt wird, um eine Rissverlängerung zu erreichen. Die Energiefreisetzungsrate entspricht in diesem Fall nicht mehr einem konstanten Wert, sondern steigt in Abhängigkeit der Rissverlängerung Δa an und wird als

G_{IR} bezeichnet. Über den Zusammenhang in Gleichung (2-9) wird deutlich, dass dies auch für den kritischen Spannungsintensitätsfaktor gilt, der hierbei als K_{IR} bezeichnet wird [66].

Abbildung 1 a) zeigt den schematischen Verlauf einer R-Kurve. Dabei ist der Spannungsintensitätsfaktor K_{IR} über der Rissverlängerung Δa dargestellt. Die Höhe des Risswiderstandes, bevor es zum Risswachstum kommt, wird Rissspitzenzähigkeit K_{I0} bezeichnet. Die Rissspitzenzähigkeit ist eine Materialeigenschaft, da an diesem Punkt der R-Kurve noch kein Risswachstum erfolgt ist und sich dadurch keine zusätzlichen Risswiderstände ausgebildet haben können. In einem idealspröden Werkstoff, der über kein R-Kurvenverhalten verfügt, ist die Risszähigkeit unabhängig von der Rissverlängerung Δa und es gilt K_{Ic}=K_{I0}=konst. beziehungsweise G_{Ic}=G_{I0}=konst. Bei einem Werkstoff mit vorhandenem R-Kurvenverhalten ist K_{I0} das Niveau, von dem aus der Anstieg des Spannungsintensitätsfaktors K_{IR} ausgeht. $K_{R,max}$ stellt den maximalen Wert der R-Kurve dar, welcher erreicht wird, wenn sich die Rissfront und die in ihr wirkenden Widerstandsmechanismen vollständig ausgebildet haben. Der Wert K_{br} ist der Wert des Brückenspannungsintensitätsfaktors, der mit steigender Rissverlängerung bis zu seinem Maximum ansteigt. Die R-Kurve setzt sich also aus der Rissspitzenzähigkeit und der Brückenspannung zusammen:

$$K_R = K_{I0} - K_{br} \,, \quad K_{br} < 0 \tag{2-10}$$

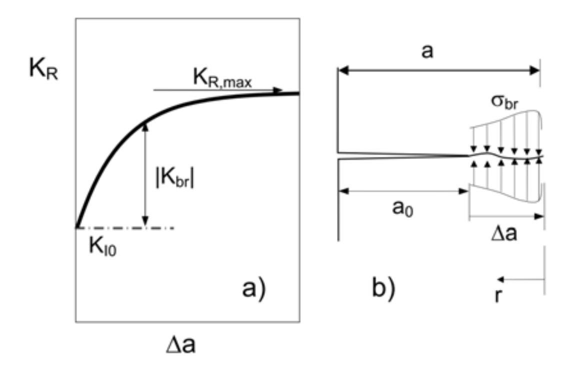


Abbildung 1: Darstellung einer steigenden Risswiderstandskurve mit eingezeichneten Instabilitätsbedingungen [68]

Die wirkende Brückenspannung in der Rissflanke ist schematisch in Abbildung 1 b) dargestellt. Die Brückenspannung wirkt der anliegenden Spannung entgegen und reduziert so die Spannungsintensität an der Rissspitze $K_{I,tip}$.

$$K_{I,tip} = K_{I,appl} - K_{br} \ , \quad K_{br} < 0 \tag{2-11}$$

Bueckner entwickelte eine Methode, bei der die Bestimmung des Spannungsintensitätsfaktors über eine Gewichtsfunktion h erfolgt. Dabei wird die Gewichtsfunktion mit der Spannungsverteilung, im Fall der Brückenspannung σ_{br}, multipliziert und eine Integration über der Rissverlängerung vorgenommen. Die Gewichtsfunktion ist dabei alleine von der Bauteil- und Rissgeometrie abhängig [69]. Für die in Abbildung 1 b) dargestellte Brückenspannung ergibt sich daraus [68]:

$$K_{br} = \int_0^{\Delta a} h(r,a)\sigma_{br}(r)dr \tag{2-12}$$

Das beschriebene R-Kurvenverhalten beruht auf Verstärkungsmechanismen, bei denen zwischen intrinsischen und extrinsischen Mechanismen

unterschieden wird [70]. Intrinsische Risswiderstandsmechanismen beruhen auf Materialeigenschaften und wirken vor allem im Bereich der Rissspitze. Ihr Einfluss ist aus diesem Grund unabhängig von der Risslänge und der Rissgeometrie. Ein bekanntes Beispiel hierfür ist die Umwandlung der tetragonalen Phase in die monokline Phase des Zirkonoxides. Diese Umwandlung ist dabei spannungsinduziert und geht mit einer Volumenzunahme einher. Durch die entstehenden Druckspannungen werden die an der Rissspitze wirkenden Zugspannungen reduziert sowie Mikrorisse in der Mikrostruktur gebildet. Mikrorissbildung und Rissverzweigung führen zu einer Abnahme des E-Moduls an der Rissspitze und so zu einer Abnahme des Spannungsintensitätsfaktors. Dadurch steigt der Risswiderstand an [71].

Die extrinsischen Widerstandsmechanismen beruhen auf Prozessen, die durch die Mikrostruktur bestimmt werden. Sie wirken in der Rissflanke und sind dadurch von der Größe und der Form des Risses abhängig. Die Rissflankeneffekte, wie elastische Brücken und Reibbrücken, behindern die Rissöffnung und reduzieren so die Spannungsintensität an der Rissspitze. Fünfschilling et al. zeigten, dass die elastischen Brücken mit und ohne debonding den stärksten Beitrag zu dem R-Kurvenverhalten von Siliziumnitrid leisten. Diese extrinsischen Mechanismen sind für die Brückenspannungen, die in Abbildung 1 b) und Gleichung (3-4) dargestellt sind, verantwortlich [70,72].

Die Brückenspannung lässt sich über die Untersuchung der Rissöffnungsverschiebung (crack opening displacement – COD) anhand eines gewachsenen Risses bestimmen. Dabei setzt sich die Gesamtverschiebung aus der Verschiebung durch die Brückenspannung δ_{br} und der Verschiebung durch eine anliegende externe Belastung δ_{appl} zusammen. Für die von der Brückenspannung verursachte Verschiebung gilt dabei:

$$\delta_{br} = \frac{1}{E'} \int_{a-r}^{a} h(r, a') da' \int_{0}^{a'} h(r', a') \sigma_{br}(r') dr' \tag{2-13}$$

Mit $E' = E/(1 - \nu^2)$ und mit dem Zusammenhang $\delta = \delta_{appl} + \delta_{br}$ lässt sich die Brückenspannung σ_{br} berechnen. Die hierfür nötige Bestimmung von δ_{br} kann mit einem Elektronenmikroskop erfolgen.

Die Verschiebung δ_{LP} des Lastpunktes kann bei Bestimmung der Risslänge Anwendung finden. Für die Berechnung der R-Kurve $K_R(\Delta a)$ wird neben der Belastung P die zugehörige Risslänge a benötigt. Damit ist es möglich, individuelle K_R-Werte über die Formel (2-7) zu berechnen.

Die Bestimmung der Risslänge kann über zwei Methoden erfolgen. Entweder direkt, indem von außen das Risswachstum an der Probenoberfläche beobachtet wird, wie es bei der DCDC-Messung Anwendung findet, oder indirekt, indem anhand der Compliance der Probe die Risslänge indirekt ermittelt wird. Die Compliance-Methode ist dabei sensibler, sie ermöglicht, auch sehr kleine Rissverlängerungen zu bestimmen. Die Compliance C berechnet sich aus der Verschiebung der Kraftangriffspunkte δ_{LP} und der Belastung P:

$$C = \frac{\delta_{LP}}{P} \qquad \Delta C = \frac{\Delta\delta_{LP}}{P} \tag{2-14}$$

Der Zusammenhang zwischen Compliance und Risslänge kann experimentell für eine gegebene Probengeometrie erfolgen. So gilt für einen Biegebalken mit einer Risslänge a [73,74]:

$$C = C_0 + \frac{9}{2}\frac{L^2\pi}{BW^4E'}\int_0^{x_1} a'F^2(a')d(a') \tag{2-15}$$

Hierbei gibt B die Dicke und W die Höhe der Probe an.

Der Faktor F entspricht dem Abstand der Auflagerrollen im 3-Punkt-Biegeversuch. Für einen 4-Punkt-Biegeversuch gilt $L=S_1-S_2$, wobei S_1 dem Abstand der Unterstützungsrollen und S_2 dem Abstand der Belastungsrollen entspricht [68].

Darüber hinaus ist es möglich, die Risslänge aus der Compliance über die Geometriefunktion Y zu bestimmen. In diesem Fall gilt:

$$C = C_0 + \frac{2}{BE'}\int_0^{x_1} Y^2(\alpha')\alpha' d\alpha' \tag{2-16}$$

Dabei entspricht C_0 der Compliance einer Probe ohne Riss. Anhand des Complianceunterschiedes zwischen einer Probe mit und ohne Riss $\Delta C = C - C_0$ kann $x_1 = {}^{a}/_{W}$ bestimmt werden [66].

Wird die anliegende Spannung zu groß, kommt es zu einem instabilen Risswachstum. Dies tritt auf, wenn die anliegende Spannungsintensität K_{Iappl} die R-Kurve K_{IR} tangiert. Dieser Punkt wird K_{Iinst} genannt und ist in Abbildung 2 dargestellt.

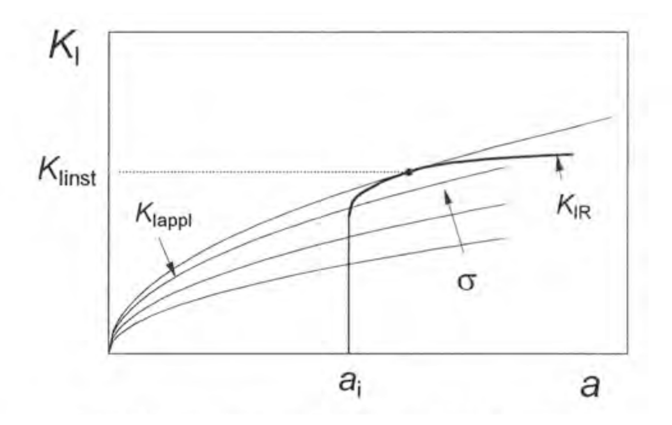


Abbildung 2: Darstellung der Instabilitätsbedingungen für eine R-Kurve [66]

Der Wert ist dabei nicht konstant, sondern hängt von der Länge des Initialrisses a_i und der Art der Belastung ab, die zu unterschiedlichen K_{Iappl}-Kurven führen [66].

2.4.3 Unterkritisches Risswachstum

Eine Ursache für die Zunahme der Initialrisslänge, durch die es zu einem verzögerten Versagen selbst nach langer Belastungsdauer kommen kann, ist das so genannte unterkritische Risswachstum. Beim Überschreiten des Spannungsintensitätsfaktors K_{I0} tritt unterkritisches Risswachstum ein. Dieser Effekt wird

durch äußere Einflüsse, wie Umgebungstemperatur und Umgebungsmedium, meist Luftfeuchtigkeit, beeinflusst. Die Risswachstumsgeschwindigkeit v wird dabei vom Werkstoff und den Umgebungsbedingungen sowie durch den Spannungsintensitätsfaktor bestimmt [66].

$$v = \frac{da}{dt} = f(K_I) \tag{2-17}$$

Man unterscheidet drei Phasen des unterkritischen Risswachstums. Wird K_{IO} überschritten, kommt es mit steigendem K_I zu einem exponentiellen Anstieg der Risswachstumsgeschwindigkeit. In Phase II bleibt v konstant und ist somit unabhängig vom Spannungsintensitätsfaktor, da in dieser Phase Diffusionsprozesse des Umgebungsmediums an der Rissspitze geschwindigkeitsbestimmend sind. In Phase III und unter einer weiteren Erhöhung der Spannungsintensität kommt es zu einer starken Zunahme der Risswachstumsgeschwindigkeit und im weiteren Verlauf zum Versagen des Bauteils [75]. Die drei Phasen des Risswachstums sind in Abbildung 3 in eine schematische Darstellung einer v-K_I-Kurve eingezeichnet.

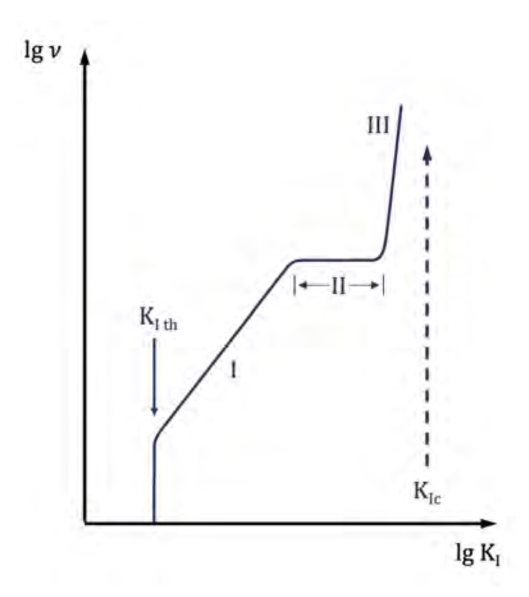


Abbildung 3: Typischer Verlauf einer ν-K_I-Kurve nach [66]

Untersuchungen haben gezeigt, dass ein unterkritisches Risswachstum auch in Siliziumnitridkeramiken auftritt, jedoch erst in der Nähe der Bruchspannung und im Vergleich zu anderen Keramiken in geringerem Maße [4]. Dabei zeigte sich, dass die oxinitridische Glasphase, die durch das im Rahmen dieser Arbeit Anwendung findende Additivsystem, bestehend aus Al_2O_3 und Y_2O_3, erzeugt wird, eine geringe Sensibilität gegen Umwelteinflüsse aufweist. Das Risswachstum kann zwar durch die Anwesenheit von Feuchtigkeit beschleunigt werden, die oxinitridische Glasphase hat jedoch eine größere Resistenz gegen das unterkritische Risswachstum als Borosilikat- und Kalknatronglas. Dies gilt für eine statische Last sowie für zyklische Lasten, bei denen kein Unterschied des Risswachstums in trockener und feuchter Atmosphäre festzustellen ist [76].

2.4.4 Zyklische Ermüdung

Eine zyklische Ermüdung tritt bei einer Vielzahl von Keramiken auf. Evens und Fuller zeigten an Glas und Porzellan, dass es bezüglich des Risswachstums unter einer zyklischen sowie einer konstanten Last keinen Unterschied gibt, da das Risswachstum von einer Reaktion an der Rissspitze bestimmt wird [77].

Darüber hinaus gibt es jedoch Werkstoffe, die eine ausgeprägte Ermüdung unter zyklischer Belastung aufweisen, was in einer deutlichen Zunahme des Rissfortschritts unter einer zyklischen Last resultiert. Dies tritt bei Keramiken mit einem ausgeprägten R-Kurvenverhalten, wie Zirkonoxid und Siliziumnitrid, auf [78].

Die Ursache hierfür ist eine Degradation der Risswiderstandsmechanismen, wie Reibbrücken und elastische Brücken, durch die zyklische Öffnung und Schließung der Rissfront. Mit steigender Zyklenzahl kommt es zu einer Einebnung der Rissflanke und einer Abnahme der Rissflankeninteraktion. Dies führt zu einer Abnahme der Brückenspannung. Dadurch kommt es zu einer höheren Spannung an der Rissspitze und einem damit einhergehenden Risswachstum [79].

Die Reibbrücken degradieren dabei aufgrund von Reibeffekten. Es kommt zu einem Verschleiß der Brücken und damit zu einer Abnahme der zu übertragenden Last. Elastische Brücken wirken hingegen unter zyklischer Belastung wie eine Feder. Die Degradation erfolgt in diesem Fall mit dem, bei einer statischen Last auftretenden, unterkritischen Risswachstumsmechanismus. Aufgrund der verschiedenen Mechanismen, durch welche die Ermüdung erfolgt, unterscheiden sich auch die Geschwindigkeiten der Degradation. Die Reibbrücken weisen dabei eine deutlich höhere Ermüdungsrate auf als die elastischen Brücken [80]. Der Anteil der Reibbrücken und der elastischen Brücken an der R-Kurve ist in Abbildung 4 a) dargestellt. Eine schematische Darstellung der Abnahme des Spannungsintensitätsfaktors mit steigender Zyklenzahl ist in Abbildung 4 b) zu sehen. Hier stellt die durchgezogene Linie den Verlauf unter einer zyklischen und sehr geringen Last dar, bei der kein Rissfortschritt auftritt. Bei einer Zyklierung unter großer Last geht eine Degradation mit einem Risswachstum einher, was mit der gestrichelten Linie gezeigt wird [68].

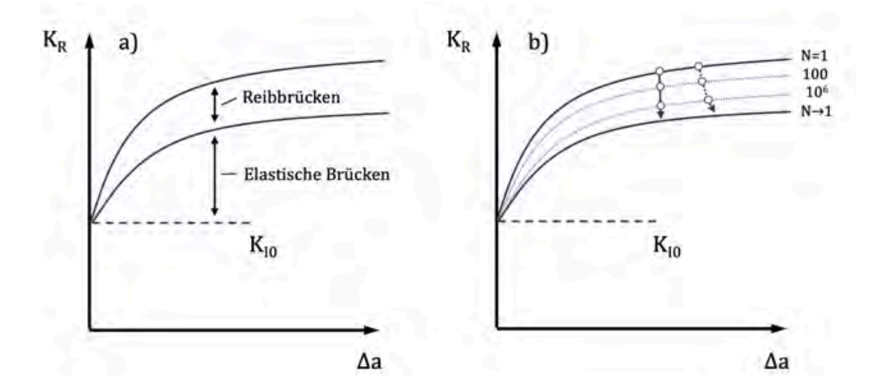


Abbildung 4: Reduktion der R-Kurve aufgrund der Degradation der Reibbrücken
a) reib und elastischer Spannungsintensitätsfaktor
b) Einfluss von Zyklenzahl und Last; nach [68]

2.4.5 Tribologie

Aus Sicht der Ingenieurwissenschaften lässt sich die Tribologie folgendermaßen definieren:

„Die Tribologie ist ein interdisziplinäres Fachgebiet zur Optimierung mechanischer Technologien durch Verminderung reibungs- und verschleißbedingter Energie- und Stoffverluste." [81]

In tribologischen Systemen werden Bewegung, Arbeit, Masse oder Information übertragen. Ein tribologisches System besteht aus vier Elementen, einem Grundkörper, einem Gegenkörper, einem Zwischenstoff sowie einem Umgebungsmedium. Es wird eine Eingangsgröße durch das System in eine Ausgangsgröße umgewandelt. Bei der Umwandlung treten Verlustgrößen in Form von Oberflächenveränderungen, Energieverlusten und Materialverlusten auf [82]. Die Funktion des tribologischen Systems wird über Wirkflächen realisiert, welche tribologischen Beanspruchungen ausgesetzt sind. Reibung und Verschleiß treten an den Kontaktpunkten der Wirkflächen auf und werden von dem auf sie wirkenden Belastungskollektiv und der Systemstruktur

beeinflusst. Die tribologische Untersuchung erfolgt im Labor meist an vereinfachten Modellversuchen. Die wichtigsten Kenngrößen sind hierbei die Reibung und der Verschleiß [81].

Die Reibung kann als der Verlust mechanischer Energie bei einer Relativbewegung von sich berührenden Stoffbereichen definiert werden. Eine wichtige Kenngröße bei einer vorliegenden Gleitreibung ist der Reibkoeffizient μ, der sich aus dem Quotienten der Normalkraft F_N und der Reibkraft F_R ergibt.

$$\mu = \frac{F_R}{F_N} \tag{2-18}$$

Aufgrund von Oberflächenunebenheiten, wie Welligkeiten und Rauheiten, sind die Wirkflächen nur an wenigen Punkten in Kontakt, weshalb lokal deutlich höhere Kräfte auftreten können.

Die in einem tribologischen System auftretende Reibung und der Verschleiß lassen sich durch eine Schmierung reduzieren. Der Reibungszustand in einem mit flüssigem Medium geschmierten System ist unter anderem abhängig von der Gestalt der Wirkflächen, der Viskosität des Schmiermediums und der Relativgeschwindigkeit der Reibpartner. Dieser Zusammenhang lässt sich in einer von Stribeck im Jahr 1903 publizierten und nach ihm benannten Kurve darstellen [83,84].

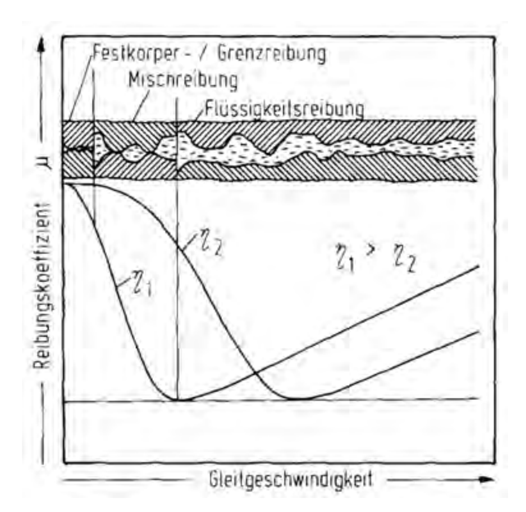


Abbildung 5: Abhängigkeit des Reibungskoeffizienten von der Gleitgeschwindigkeit und der Viskosität des Schmiermediums [82]

Man unterscheidet vier Arten von Reibungszuständen. Beim Zustand der so genannten Festkörperreibung besteht ein direkter Festkörperkontakt. Verfügen die Festkörper über eine modifizierte Oberfläche, wird dies als Grenzflächenreibung bezeichnet. Bei diesen Reibzuständen treten üblicherweise hohe Reibwerte und ein hoher Verschleiß auf, man spricht auch von statischer Reibung. Mit steigender Gleitgeschwindigkeit kommt es zu einer Abnahme des Reibungskoeffizienten. Das System geht in den Zustand der so genannten Mischreibung über. Hierbei liegen Festkörperreibung und Flüssigkeitsreibung nebeneinander vor. Wenn die Gleitgeschwindigkeit weiter erhöht wird, kommt es zur vollständigen Trennung der Wirkflächen durch einen sich im Spalt aufbauenden hydrodynamischen Druck. Durch den auftretenden hydrodynamischen Druck kann es zu einer elastischen Verformung der Wirkflächen kommen. In diesem Fall spricht man von Elastohydrodynamik. Auch die Viskosität des Schmiermediums bestimmt den tribologischen Zustand des Systems. Wie in Abbildung 5 zu erkennen, führt eine höhere Viskosität des Schmiermediums η_1 bei geringeren Reibgeschwindigkeiten zu einer früheren Abnahme des Reibkoeffizienten als bei einem dünnflüssigeren Medium η_2 [82].

Neben den Eigenschaften des Schmiermediums beeinflusst die vorliegende Atmosphäre das Reibverhalten von keramischen Werkstoffen [85]. Ein bekanntes und viel untersuchtes Beispiel hierfür ist die Luftfeuchtigkeit. So führt eine Erhöhung der Feuchtigkeit in der Atmosphäre bei Zirkonoxid zu vermehrter Rissbildung in den Wirkflächen und damit zu erhöhtem Verschleiß [86]. Anders verhält sich dies bei Siliziumnitrid. Hier reagiert das Siliziumnitrid in der Kontaktfläche unter einer tribologischen Belastung mit dem Wasser der Luft, was zur Bildung von Siliziumdioxid führt.

$$Si_3N_4 + 6H_2O \rightarrow 3SiO_2 + 4NH_3 \tag{2-19}$$

Im weiteren Verlauf kann dies zur Bildung von Kieselsäure führen.

$$3SiO_2 + 6H_2O \rightarrow 3Si(OH)_4 \tag{2-20}$$

Es bildet sich ein tribochemischer Film, der aus Kieselsäure besteht. Darüber hinaus kommt es zur Einebnung der Oberfläche, wodurch die punktuellen Belastungen und damit Rissbildung und Verschleiß reduziert werden [87–89]. Die Bildung eines tribochemischen Films, der zur Reduzierung des Reibkoeffizienten führt, ist auch für Siliziumkarbid bekannt. Hier konnte die Bildung von SiO_2 und CH_4 durch Oxidation sowie das Entstehen von $Si(OH)_4$ durch eine Hydrolyse mit Wasser beobachtet werden [90].

Führen tribologische Beanspruchungen zu einem Materialverlust aus der Oberfläche der festen Wirkflächen, so wird dies als Verschleiß bezeichnet. Man unterscheidet zwischen den Verschleißmechanismen Adhäsion, Abrasion, Oberflächenzerrüttung und einer tribochemischen Reaktion [82]. Bei der Adhäsion führt die tribologische Belastung, bei der es zu lokalen, hohen Pressungen kommen kann, zu einer Verbindung der Wirkflächen in den Kontaktpunkten. Sind die adhäsiven Kräfte groß genug, werden bei einer fortschreitenden Bewegung Teile aus der Oberfläche der Reibpartner herausgerissen. Abrasiver Verschleiß tritt auf, wenn einer der Reibpartner über eine deutlich höhere Härte verfügt oder sich harte Partikel im Reibkontakt bilden. Dadurch dringt einer der Reibpartner in den anderen ein, was bei keramischen Werkstoffen

üblicherweise mit einer Rissbildung einhergeht [91]. Bei einer wechselnden mechanischen Belastung kann es zu einer fortschreitenden Rissbildung kommen. Die Ermüdung des Materials führt zu Ausbrüchen und wird als Oberflächenzerrüttung bezeichnet. Darüber hinaus ist es möglich, dass es zu tribochemischen Reaktionen zwischen den Reibpartnern, mit dem Schmiermedium oder mit der Atmosphäre kommt, die zu einem Abtrag der Wirkflächen führen können.

Der Verschleiß von Siliziumnitrid erfolgt durch eine Zerrüttung der Oberfläche, beginnend mit einer Rissbildung an den Korngrenzen unter der Oberfläche.

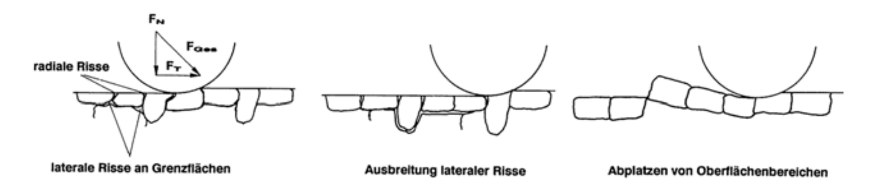


Abbildung 6: Zerrüttung eines Siliziumnitridwerkstoffes unter einer tribologischen Belastung [92]

Unter der tribologischen Belastung kommt es zu einer Ausbreitung der Risse bis hin zur Bildung von Ausbrüchen an der Oberfläche. Dadurch bildet sich eine raue Wirkfläche aus [93]. Auch Siliziumkarbid ist dafür bekannt, durch Sprödbruch infolge von Rissbildung und Rissausbreitung zu verschleißen. Aus diesem Grund haben die Härte und die Bruchzähigkeit einen maßgeblichen Einfluss auf das tribologische Verhalten der Werkstoffe [90].

Siliziumkarbid ist für seine hohe Härte bekannt, Siliziumnitrid verfügt im Allgemeinen über ein hohe Bruchzähigkeit. Eine Kombination dieser Eigenschaften in Form eines Kompositwerkstoffes hat das Potential, zu einem Werkstoff mit sehr guten tribologischen Eigenschaften zu führen. Dass Si_3N_4/SiC-Komposite mit einem SiC-Anteil von 10 Vol.-%, einen geringeren Reibwert

aufweisen als die reinen Siliziumnitridkeramiken, konnte von Gomes et al. gezeigt werden, wobei dies jedoch mit einer großen Verschleißrate einherging. Vermutet wurde, dass dies an der Größe der verwendeten SiC-Plättchen liegt [94]. Weitere tribologische Untersuchungen an Kompositwerkstoffen wurden von Tatarko et al. durchgeführt. In der Arbeit wurde ein Komposit mit unterschiedlichen Additivsystemen und einem SiC-Anteil von jeweils 5 Vol.-% über eine carbothermische Reaktion hergestellt. Alle getesteten Mischkeramiken zeigen im Vergleich zu den reinen Siliziumnitridkeramiken deutlich geringere Reibwerte, was das Potential der Si_3N_4/SiC-Kompositwerkstoffe verdeutlicht [95].

3 Experimentelle Durchführung

3.1 Probenherstellung

3.1.1 Additivsystem

Die Herstellung der Siliziumnitridkeramik erfolgt mit dem Siliziumnitiridpulver SN-E10 der Firma UBE (Japan). Um ein Sintern des Siliziumnitridpulvers zu ermöglichen, müssen diesem Sinteradditive zugegeben werden. Hierfür wird neben Yttriumoxidpulver Y_2O_3 (Grade C, fine, H.C. Starck, Deutschland), Aluminiumoxidpulver Al_2O_3 (CT 3000 LS SG, Almatis, Deutschland), Magnesiumoxidpulver MgO (A500, UBE, Japan) sowie Siliziumoxidpulver SiO_2 (Aerosil OX50, Evonik, Deutschland) verwendet. Die Herstellung der Kompositwerkstoffe erfolgt durch die Zugabe des Siliziumkarbidpulvers StarCeram der Firma H.C. Starck. Es werden dabei die Varianten UF-5, UF-15 und UF-25 verwendet, die sich in ihrer spezifischen Oberfläche respektive Partikelgröße unterscheiden. Wenn im Rahmen der Arbeit die vorliegende Variante nicht näher kenntlich gemacht wird, handelt es sich um das SiC-Pulver UF-15. Die Eigenschaften der SiC-Pulver sind in **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** dargestellt.

Tabelle 1: Pulvereigenschaften der verwendeten SiC-Pulver [H.C. Starck]

	mittlere Partikelgröße [µm]	Oberfläche [$\mu m^2/g$]
UF-5	2,2	4-6
UF-15	0,75	14-16
UF-25	0,65	23-26

Bei der Entwicklung der Siliziumnitrid-/Siliziumkarbidkomposite werden drei verschiedene Additivsysteme auf ihre Eignung untersucht. Hierfür werden neben der reinen Siliziumnitridkeramik Komposite mit einem SiC-Anteil von 5 Vol.-% hergestellt. Die detaillierte Zusammensetzung der Keramiken mit den

Additivsystemen Aluminiumoxid/Yttriumoxid (Al/Y), Magnesiumoxid/Yttriumoxid (Mg/Y) und Siliziumoxid/Yttriumoxid (Si/Y) sind in **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** dargestellt.

Tabelle 2: Keramikzusammensetzung in Masse-% für verschiedene Additivsysteme

Additivsystem	Si_3N_4	Y_2O_3	Al_2O_3	MgO	SiO_2	SiC
Al/Y	93,5	3	3,5	-	-	-
Al/Y	88,825	3	3,5	-	-	4,675
Mg/Y	93	5	-	2	-	-
Mg/Y	88,35	5	-	2	-	4,65
Si/Y	91	7	-	-	2	-
Si/Y	86,45	7	-	-	2	4,55

Für die Untersuchung der Werkstoffeigenschaften der Siliziumnitrid-/Siliziumkarbidkompositwerkstoffe werden Komposite mit einem SiC-Anteil von bis zu 50 Vol.-% hergestellt, wobei hierfür ausschließlich die Additive Al_2O_3 und Y_2O_3 Anwendung finden. Die detaillierte Zusammensetzung der Werkstoffe ist in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3: Keramikzusammensetzung in Masse-% für verschiedene Siliziumkarbidgehalte

	Si_3N_4	SiC	Al_2O_3	Y_2O_3
Si_3N_4	93,5	0	3,5	3
Si_3N_4 + 10 Vol.-% SiC	84,71	8,79	3,5	3
Si_3N_4 + 20 Vol.-% SiC	75,83	17,67	3,5	3
Si_3N_4 + 30 Vol.-% SiC	66,75	26,75	3,5	3
Si_3N_4 + 40 Vol.-% SiC	54	36	5,4	4,6
Si_3N_4 + 50 Vol.-% SiC	45	45	5,4	4,6

3.1.2 Pulveraufbereitung

Zur Herstellung der Pulvermischung, bestehend aus Siliziumnitrid und den Sinteradditiven, wird eine duale asymmetrische Zentrifuge (Speedmixer, Hauschild DAC 600.2 VAC-P) verwendet. Bei diesem Prozessschritt werden die Pulver unter Zugabe von Isopropanol für 10 min bei 2100 min^{-1} deagglomeriert und homogenisiert. Die Isopropanolmenge ist hierbei abhängig von den verwendeten Pulvern und muss so eingestellt werden, dass während des Mischprozesses eine hochviskose Suspension entsteht. Bei den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Pulvern liegt der nötige Isopropanolanteil im Bereich von 30 Ma.-%, was in einer homogenen Paste resultiert. Die Trocknung der Suspension erfolgt in einem Vakuumtrockenschrank bei 120 °C über einen Zeitraum von 24 Stunden. Durch einen anschließenden Siebprozess mittels eines 180 µm-Siebes erhält man so ein für den folgenden Formgebungsschritt geeignetes Pulver.

Die Zugabe des Siliziumkarbidpulvers erfolgt bei einem zweiten Pulveraufbereitungsschritt in einem Attritor für 6 Stunden bei 1000 min^{-1}. Das Mahlaggregat besteht aus 2 mm großen Siliziumnitridkugeln. Als Mahlmedium wird Isopropanol verwendet. Die anschließende Trocknung der Suspension erfolgt mithilfe eines Rotationsverdampfers, nachdem die Mahlkugeln abgetrennt worden sind. Um ein vollständig trockenes Pulver zu erreichen, ist es erforderlich, dieses über 24 Stunden bei 120 °C in einem Vakuumtrockenschrank zu lagern. Auch in diesem Fall wird anschließend ein Siebprozess durchgeführt, bei dem ein Sieb mit einer Maschenweite von 180 µm Anwendung findet.

3.1.3 Grünkörperherstellung

Zur Grünkörperherstellung wird das Pulver in einer uniaxialen Presse bei 20 MPa in einer Metallmatrize vorgepresst, um einen handhabbaren Grünkörper zu erhalten. Die resultierende Grünkörperdichte wird durch anschließendes isostatisches Pressen bei 400 MPa erreicht. Zur Herstellung der für die mechanischen Tests benötigten Keramikstäbchen wird eine Metallmatrize mit den Abmessungen 42 x 60 mm^2 und 30 g Pulver verwendet. Die Grünkörper für die Dilatometeruntersuchungen werden mit einem Presswerkzeug mit den

Abmessungen 24 x 50 mm^2 und 15 g Pulver hergestellt. Hierbei kommt im Vergleich zu den anderen Grünkörpern eine Grünbearbeitung zur Anwendung, um die für die Dilatometermessung benötigten quaderförmigen Proben mit den Abmessungen von 8x8x22 mm^3 zu erhalten.

3.1.4 Sinterung

Das Sintern der Grünkörper wird in einer Heißisostatpresse QIH-6 der Firma ASEA (Quintus) durchgeführt. Während des Prozesses befinden sich die Proben in einem pyrolytischen Bornitridtiegel, der mit einem Deckel verschlossen ist.

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf der Betrachtung von Siliziumnitrid-/Siliziumkarbidkompositwerkstoffen mit einem aus Aluminiumnoxid und Yttriumoxid bestehenden Additivsystem, welches unter folgenden Bedingungen prozessiert wird. Zu Beginn des Sinterprozesses werden die Proben mit einer Heizrate von 10 K/min auf 300 °C unter Vakuum aufgeheizt. Beim Erreichen der Temperatur wird ein Stickstoffdruck von 1 bar eingestellt. Die Temperaturerhöhung auf 1400 °C erfolgt mit einer Heizrate von 30 K/min. Das anschließende Aufheizsegment auf 1750 °C besitzt eine Heizrate von 10 K/min. Die Druckregelung erfolgt so, dass bei 1750 °C ein N_2-Druck von 6 bar in der Anlage vorliegt. Die anschließende Haltezeit bei einer Temperatur von 1750 °C beträgt 25 min. Vor dem Druckaufbauschritt wird die Temperatur mit einer Heizrate von 10 K/min auf 1850 °C erhöht. Der Druckaufbau erfolgt mit Hilfe von Argon innerhalb von 5 Minuten auf 100 bar. Die Haltezeit in der Druckstufe beträgt 60 min. Das Abkühlen wird mit maximaler Abkühlgeschwindigkeit durch Ausschalten des Ofens durchgeführt. Der Prozess ist in Abbildung 7 dargestellt.

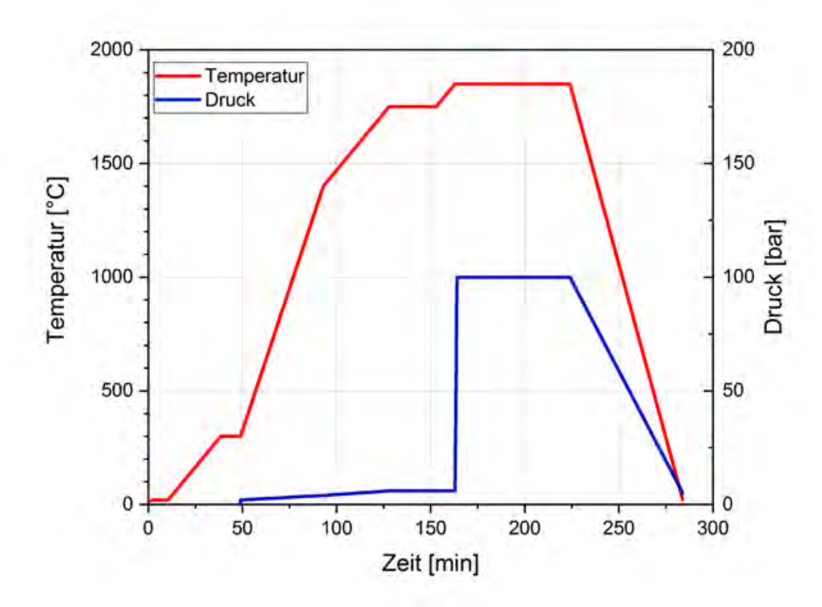


Abbildung 7: Temperatur- und Gasdruckverlauf des Sinterprozesses von Proben mit dem Additivsystem Al/Y

Beim Sintern der Proben mit dem Additivsystem Mg/Y und Si/Y werden die gleichen Heizraten und Haltezeiten verwendet. Die Sinterprogramme unterscheiden sich jedoch in ihrer Endtemperatur, welche während der Sinter- und Druckstufe konstant gehalten wird. Diese liegt im Fall des Systems Mg/Y bei 1720 °C respektive 1920 °C für das System Si/Y.

Für die Erarbeitung der Sinterparameter werden Abschreckversuche durchgeführt. Sie haben das Ziel, die Temperatur zu ermitteln, bei der eine geschlossene Porosität vorliegt, was die Voraussetzung für eine gasdruckunterstütze Verdichtung ist. Hierfür wird während des Aufheizens beim Erreichen einer bestimmten Temperatur die Heizung ausgeschaltet und somit schnellstmöglich abgekühlt. Über eine anschließende Archimedes-Messung lässt sich der Anteil an offener Porosität in der Probe bestimmen.

Des Weiteren wird ein HIP-Dilatometer verwendet, um das Verdichtungsverhalten der Sinterkörper während des Prozesses zu untersuchen und daraus die Sinterparameter abzuleiten [96]. Die Probe befindet sich während der Messung in einem geöffneten Bornitridtiegel.

Die Wegaufnahme erfolgt mittels eines Querhauptes, dass von oben auf dem Grünkörper aufliegt. Zwischen Querhaupt und Grünkörper befindet sich eine Bornitridscheibe, die den direkten Kontakt des aus Graphit bestehenden Querhauptes und des Grünkörpers verhindert. Darüber hinaus wird durch das geringe Spaltmaß ein ungehinderter Gasaustausch mit der Anlagenatmosphäre vermieden, um bestmögliche Vergleichbarkeit zu den Sinterversuchen in einem Bornitridtiegel mit Deckel zu erreichen. Während des Sinterprozesses kommt es zu einer Schrumpfung der Probe, woraus ein Absenken des Querhauptes resultiert. Diese Bewegung wird mit Hilfe eines Wegaufnehmers gemessen. Ein Schema des Versuchsaufbaus der Dilatometermessung sind in Abbildung 8 dargestellt.

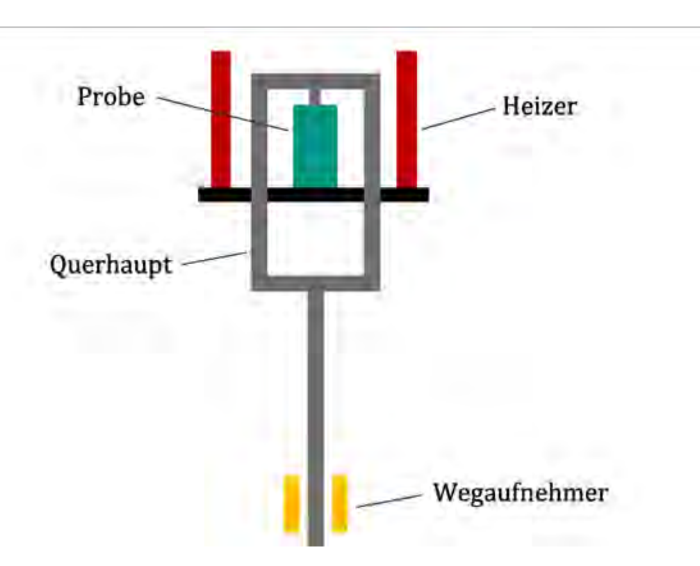


Abbildung 8: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus der HIP-Dilatometrik

3.2 Gefügecharakterisierung

3.2.1 Probenpräparation

Die Untersuchung der Mikrostruktur im Rasterelektronenmikroskop erfordert eine Präparation der gesinterten Proben. Die Gefügeuntersuchung muss im Inneren der Probe durchgeführt werden, um den Einfluss von Randschichteffekten, wie die beim Siliziumnitrid auftretende Sinterhaut, zu vermeiden. Hierfür werden die Proben mit Hilfe eines Diamantsägeblattes getrennt. Anschließend werden die Proben mit einem Kalteinbettmittel (EpoThin 2, Bühler) eingebettet. Das Polieren der Proben erfolgt mithilfe von metall- und kunstharzgebundenen Diamantscheiben sowie wasserbasierten Diamantsuspensionen bis zu einer Körnung von 0,25 µm. Für die Untersuchung der Mikrostruktur im Rasterelektronenmikroskop muss die Oberfläche angeätzt werden. Dies erfolgt mit einer Plasmaätzanlage (PT7150, Bio-Rad) und einem Gasgemisch, das aus Tetrafluormethan und Sauerstoff im Verhältnis von 2:1 besteht. Die Ätzzeit ist abhängig vom Siliziumkarbidanteil und variiert zwischen 2 Minuten für reine Siliziumnitrid-Proben und 6 Minuten für Komposite mit einem Anteil von 50 Vol.-% SiC. Während des Ätzprozesses wird das Siliziumnitrid im Gegensatz zum Siliziumkarbid abgetragen. Dadurch ist eine eindeutige Unterscheidung der verschiedenen, vorliegenden Phasen möglich. Um eine elektrische Leitfähigkeit der Probenoberfläche zu gewährleisten, werden die Proben vor der REM-Untersuchung mit der Beschichtungsanlage (150T ES, Quorum) für 10 Sekunden mit Gold besputtert.

3.2.2 Elektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die Grundlage der Gefügeuntersuchung bilden REM-Aufnahmen der Mikrostruktur mit einer 2000-fachen Vergrößerung. Diese werden mit einem Rasterelektronenmikroskop (Nova NanoSem 450, FEI) im Hochvakuum-Modus aufgenommen. Um eine ausreichende Statistik zu erreichen, werden für die Auswertung je untersuchter Variante, mindestens 2000 Körner ausgewertet. Die Anzahl der dafür nötigen Aufnahmen ist hierbei abhängig von der

Mikrostruktur. Darüber hinaus wird eine energiedispersive Röntgenanalyse (e-Flash HR+, Bruker Nano) durchgeführt, mit der über eine lokale Elementanalyse eine Bestimmung der einzelnen Phasen in der Mikrostruktur möglich ist.

3.2.3 Stereologische Rekonstruktion

Wie in Kapitel 2.1.4 beschrieben, bildet sich während des Sinterprozesses von Siliziumnitrid eine stängelförmige Mikrostruktur aus. Dadurch ist eine Korngrößenanalyse unter Annahme kugelförmiger Partikel nicht aussagekräftig, weshalb auf der Basis der minimalen und maximalen ferretschen Durchmesser eine stereologische Rekonstruktion vorgenommen wurde. Die Messungen der ferretschen Durchmesser erfolgt mit dem Bildauswertungsprogramm ImageJ [97,98]. Voraussetzung für die automatisierte Auswertung ist eine händische Binarisierung der REM-Bilder. Hierbei wird eine Folie auf die Bilder aufgelegt und die Mikrostruktur mit einem Stift nachgezeichnet. Die resultierenden schwarz-weiß Bilder sind mit ImageJ auswertbar und es lassen sich somit die minimalen und maximalen ferretschen Durchmesser bestimmen. Die stereologische Rekonstruktion erfolgt mit dem Programm Stereology (Tympel Ing.-Büro, Jena), deren mathematische Grundlagen aus Arbeiten von Mücklich et al. stammen. Bei dieser Methode werden mit stereologischen Algorithmen die Kornformen aus den zweidimensionalen REM-Bildern bestimmt. Im Fall von Siliziumnitridkeramiken wird dabei von einem gleichseitigen, hexagonalen und gestreckten Prisma als Kornform ausgegangen [99,100]. Damit lässt sich eine Wahrscheinlichkeitsverteilung der vorliegenden Streckungsgrade in Abhängigkeit der Kornlänge berechnen. Hierbei gilt

$$Streckungsgrad = \frac{Kornlänge}{Korndurchmesser} \tag{3-1}$$

3.2.4 Röntgenographische Analyse

Die Ausgangsmaterialien und die gesinterten Körper werden röntgenographisch charakterisiert. Die Messungen werden mit Hilfe eines

Röntgendiffraktometers (D8 Advanced, Brucker) mittels monochromatischer Cu-Kα-Strahlung durchgeführt. Hierbei werden die Pulver sowie die gesinterten Proben in einem rotierenden Probenhalter in Bragg-Brentano-Anordnung gemessen [101].

Die Messung erfolgt in einem Winkelbereich von 2θ = 10°-95° mit einer Schrittweite von 0,1° und einer Integrationszeit von 0,2 Sekunden. Die resultierenden Diffraktogramme werden mit Daten aus der ICDD-Datenbank (PDF-2 2016, International Centre for Diffraction Data) verglichen und somit die vorhandenen Phasen bestimmt.

3.2.5 Dichtemessung

Zur Bestimmung der Dichte und Porosität der hergestellten Proben wird das Immersionsverfahren nach DIN-EN 623-2 [102] mit Wasser als Medium angewandt. Hierbei bestimmt man im ersten Schritt die Masse der Proben im trockenen Zustand $m_{trocken}$. Anschließend wird die Probe im untergetauchten Zustand m_{nass} gewogen. Die dafür notwendige Zugabe des Wassers erfolgt im Vakuum. Abschließend wird die Masse im feuchten Zustand m_{feucht} gemessen und so die Wasseraufnahme bestimmt. Unter Berücksichtigung der temperaturabhängigen Dichte des Wassers ρ_{Wasser} berechnet sich die Dichte nach Formel (3-2).

$$\rho = \frac{m_{trocken}}{m_{feucht} - m_{nass}} \rho_{Wasser} \tag{3-2}$$

Mit dieser berechneten Rohdichte ρ lässt sich unter Berücksichtigung einer theoretischen Dichte nach Formel (3-3) die relative Dichte der Probe bestimmen.

$$\rho_{relativ} = \frac{\rho}{\rho_{theoretisch}} \tag{3-3}$$

Die theoretische Dichte der Kompositen $\rho_{t_{Komposit}}$ lässt sich hierbei mithilfe einer Mischungsregel ermitteln. Sie setzt sich aus den jeweiligen

Masseanteilen ω und den jeweiligen theoretischen Dichten ρ_t der Einzelkomponenten zusammen.

$$\rho_{t_{Komposit}} = \omega_{Si_3N_4} * \rho_{t_{Si_3N_4}} + \omega_{SiC} * \rho_{t_{SiC}} \tag{3-4}$$

3.3 Mechanische Untersuchungen

Neben der Untersuchung der Mikrostruktur wird eine mechanische Charakterisierung der hergestellten Kompositmaterialien durchgeführt.

3.3.1 Elastizitätsmodul

Die Messungen des Elastizitätsmoduls erfolgen über das Impulsanregungs-Verfahren nach DIN-EN 843-2 [103]. Hierbei wird ein quaderförmiges Biegestäbchen mit den Abmessungen 3x4x45 mm^3, welches sich auf einem Auflager befindet, durch Anregung mit einem Stab in Schwingung versetzt. Die Schwingung wird mit einem Mikrophon aufgenommen und mit einem Frequenzanalysator gemessen. Anhand der gemessenen Grundfrequenz der Biegeschwingung f_F [Hz], den Abmessungen sowie der Masse der Probe lässt sich anschließend das E-Modul mit der Formel (3-5) bestimmen [103].

$$E = 0{,}946\left(\frac{mf_F^2\, l^3}{bh^3}\right)\left(1 + 6{,}585\left(\frac{h}{l}\right)^2\right) \tag{3-5}$$

Hierbei entspricht E dem ermittelten E-Modul [Pa], m der Masse [g], b der Breite [m], h der Höhe [m] und l der Länge [m] des Probenkörpers.

3.3.2 Biegefestigkeit

Die Bestimmung der Biegefestigkeit erfolgt über den 4-Punkt-Biegeversuch nach DIN EN 843-1 an Biegestäbchen mit den Abmessungen 3x4x45 mm^3

[104]. Die Probenkörper werden mittels einer Hartbearbeitung aus Keramikplatten hergestellt. Um Fehler aufgrund von Bearbeitungsfehlern zu vermeiden, werden vor der Messung die Kanten der Biegestäbchen angefast. Die Messung erfolgt auf einer Universalprüfmaschine (Typ 10 T, UTS Testsysteme GmbH, Deutschland). Bei der Bestimmung der Inertfestigkeit beträgt die Belastungsgeschwindigkeit 250 MPa/s, wodurch Effekte durch unterkritisches Risswachstum vermieden werden können. Die Biegefestigkeit berechnet sich nach der Formel (3-6) [104]:

$$\sigma_f = \frac{3Fd}{bh^2} \tag{3-6}$$

Hierbei entspricht F der Kraft beim Bruch der Probe, d dem Abstand zwischen den Achsen der inneren und äußere Auflagerrollen, b der Breite und h der Höhe der Probe. Die Auswertung der Ergebnisse erfolgt nach der Weilbull-Theorie. Unter der Verwendung der Maximum-Likelihood-Methode, wird die Bestimmung der Weilbull-Parameter vorgenommen [66]. Mit dieser Methode lässt sich auf der Basis der Messergebnisse von mindestens 30 Proben eine statistische Auswertung vornehmen und so die Parameter m und σ_0 bestimmen. Diese wird in Anlehnung an DIN EN 843-5 durchgeführt. Die Weibullverteilung errechnet sich dabei nach Formel (3-7) [105]:

$$P_f = 1 - \exp\left[-\left(\frac{\sigma_f}{\sigma_0}\right)^m\right] \tag{3-7}$$

Dabei entspricht P_f der Versagenswahrscheinlichkeit, m einem Maß für die Streuung der Messwerte und σ_0 der charakteristischen Festigkeit bei P_f = 0,6321 [105].

3.3.3 Härte

Die Härtemessungen erfolgen mit dem Härteprüfer AVK-C1 von Akashi nach DIN EN 843-4 [106]. Die polierten Oberflächen der einzelnen Materialvarianten werden für 15 s mit einer Prüflast von 5 kp bzw. 10 kp belastet. Es wird eine Messreihe von 10 Messungen durchgeführt. Aus den resultierenden

Diagonallängen d=2*b des Härteeindruckes wird nach Formel (3-8) jeweils der Härtewert HV5 und HV10 ermittelt [106].

$$HV = \frac{1{,}85\ F}{4\ b^2} \tag{3-8}$$

3.3.4 Bruchzähigkeit und R-Kurvenverhalten

3.3.4.1 ICL-Methode

Neben dem Härtewert lässt sich anhand von Vickers-Härteeindrücken mit Hilfe der ICL-Methode (indentation crack length) der kritische Spannungsintensitätsfaktor K_{Ic} bestimmen. Hierbei werden die sich beim Härtetest bildenden Risse vermessen und daraus der K_{Ic} mit den Formeln nach Anstis et al. [107] und Niihara et.al. [108] bestimmt. Obwohl diese Messmethode keine Aussage über die exakte Höhe des K_{Ic}-Wertes zulässt, kann man eine qualitative Aussage über die Werkstoffeigenschaften machen [109]. Nach Anstis et.al. lässt sich die Bruchzähigkeit anhand der Formel [61]:

$$K_{Ic} = \ 0{,}032\ H\sqrt{a}\left(\frac{E}{H}\right)^{1/2}\left(\frac{c}{a}\right)^{-3/2} \tag{3-9}$$

bestimmen. Hierbei entspricht E dem E-Modul, a der halben Länge des Indentereindruckes, c dem Abstand des Eindruckmittelpunktes zur Rissspitze und H dem gemessenen Härtewert.

Kommt es zum Auftreten von so genannten Palmqvist-Rissen, so lässt sich nach Niihara et al. die Bruchzähigkeit anhand der Formel (3-10) bestimmen. Diese Rissform tritt bei einem c/a – Verhältnis von etwa c/a < 3,5 auf [61,108].

$$K_{Ic} = \ 0{,}018\ H\sqrt{a}\left(\frac{E}{H}\right)^{0{,}4}\left(\frac{c}{a} - 1\right)^{-1/2} \qquad \text{für } \frac{c}{a} < 3{,}5 \tag{3-10}$$

Im Fall von auftretenden halbkreisförmigen Rissen ist laut Niihara et al. folgende Formel anzuwenden [108]:

$$K_{Ic} = 0{,}067\, H\sqrt{a}\left(\frac{E}{H}\right)^{0,4}\left(\frac{c}{a}\right)^{-3/2} \tag{3-11}$$

$$\text{für } \frac{c}{a} > 2{,}5$$

Diese Rissform lässt sich nach Niihara et al. ab c/a >2,5 beobachten.

In Abbildung 9 sind ein halbkreisförmiger Half-Penny-Riss einem Palmqvist-Riss gegenübergestellt und die für die Auswertung relevanten Maße dargestellt.

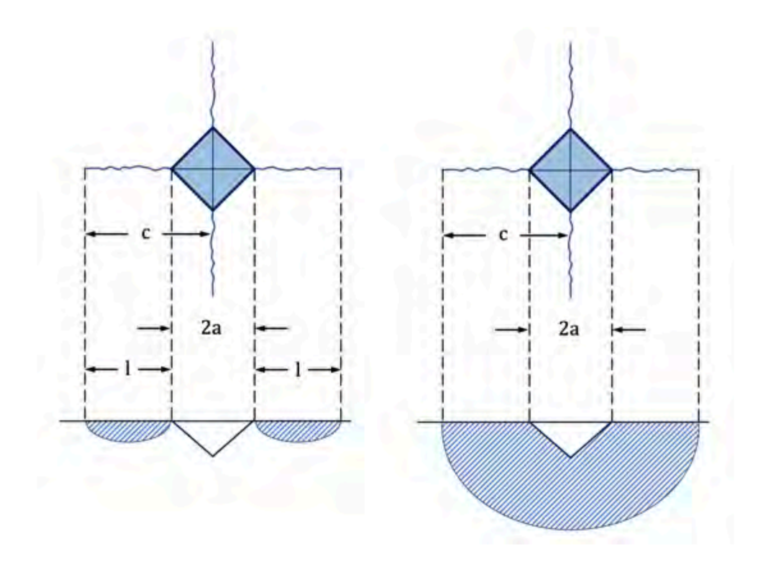


Abbildung 9: Darstellung eines Palmqvist-Risses (links) und eines halbkreisförmigen Half-Penny-Risses (rechts) mit den für die Auswertung relevanten Maßen nach [61]

Um eine Aussage über das R-Kurvenverhalten und die exakte Höhe der Bruchzähigkeit treffen zu können, werden neben der Auswertung der Palmqvist-Risse Untersuchungen mit der SEVNB-Methode und der DCDC-Methode durchgeführt.

3.3.4.2 SEVNB-Methode

Bei der SEVNB-Methode (Single Edge V-Notch Beam) erfolgt die Bruchzähigkeitsbestimmung an gekerbten Proben. Durch die Messung der Verformung der Biegeprobe während des Versuches ist es möglich, die R-Kurve über die Compliance-Methode zu bestimmen [74]. Als Probenkörper kommen hierbei Biegestäbchen mit Abmessungen von 4x3x45 mm^3 zur Anwendung. In diese wird mit einer Diamantdrahtsäge (HDS 25, Haas Drahtsägen) eine Vorkerbe mit einer Tiefe von ca. 1,9 mm eingebracht. Die finale Kerbtiefe von ca. 2,1 mm wird anschließend mit einer Kombination aus einer Rasierklinge und einer Diamantsuspension in die Probe poliert. Hierbei werden absteigend Diamantsuspensionen mit einer Korngröße von 9 µm, 3 µm, 1 µm und 0,25 µm angewandt und damit Kerbradien kleiner als 10 µm erreicht. Voraussetzung für die Untersuchung ist eine genaue Vermessung des Biegestäbchens sowie des eingebrachten Kerbes.

Die Messung erfolgt in einer 4-Punkt-Biegevorrichtung, welche, wie in Abbildung 10 dargestellt, mit Wegaufnehmern ausgestattet ist. Um eine dosierte Krafteinleitung zu gewährleisten, erfolgt diese nicht direkt, sondern über einen steifen Rahmen. Dieser wird durch die anliegende Kraft verformt und ermöglicht so eine genauere Kraftregelung. Die Versuche werden auf der Prüfmaschine Instron 1362 durchgeführt. Die Messung der an der Probe anliegenden Kraft erfolgt über eine Kraftmessdose im Inneren des Rahmens.

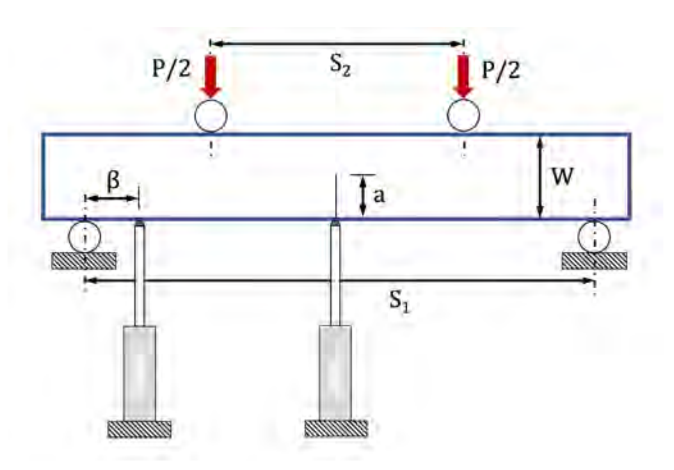


Abbildung 10: Schematische Darstellung des SEVNB-Versuchsaufbaus nach [68]

In Abbildung 10 ist der Versuchsaufbau dieser SEVNB-Methode dargestellt. Hierbei entspricht P der Kraft, die auf das Auflager wirkt. S_1 und S_2 bezeichnen die Abstände der Auflagerrollen. Die Kerbtiefe ist mit a bezeichnet und die Position des äußeren Wegaufnehmers mit β. Der zweite Wegaufnehmer befindet sich in der Mitte der Probe, möglichst nahe des Kerbes. Während der Messung werden Kraft und Weg mit 100 Hz aufgezeichnet. Die so gemessenen Daten werden zunächst korrigiert, um den Drift der Kraftmessdose auszugleichen.

Aus der Verschiebung des inneren Wegaufnehmers relativ zu der Verschiebung des äußeren Wegaufnehmers lässt sich die Compliance bestimmen, mit der die Berechnung des Rissfortschrittes erfolgen kann. Die relative Verschiebung der Wegaufnehmer δ_1 unterscheidet sich dabei von der für die Berechnung benötigten Verschiebung δ. Die Compliance $C = \delta/P$ lässt sich jedoch in sehr guter Näherung aus $C_1 = \delta_1/P$ berechnen [68,74]:

$$C = \kappa C_1 + \chi C_0 \tag{3-12}$$

Für C_0 gilt dabei:

$$C_0 = \left(\frac{S_1 + S_2}{W}\right)^2 \frac{1}{E'B}\left[\frac{S_1 + 2S_2}{4W} + \frac{(1+\nu)W}{2(S_1 + S_2)}\right] \tag{3-13}$$

Hierbei entspricht B der Dicke der Biegeprobe und ν der Querkontraktionszahl. E' ergibt sich aus dem Zusammenhang:

$$E' \begin{cases} E & \text{(Ebener Spannungszustand)} \\ E/(1-\nu^2) & \text{(Ebener Dehnungszustand)} \end{cases} \tag{3-14}$$

Die Faktoren ergeben sich aus den folgenden Gleichungen:

$$\kappa = \frac{S_1 - S_2}{S_1 - 2\beta} \tag{3-15}$$

$$\chi = 1 - \kappa\left(1 + \frac{\frac{3}{4}cS_2^2 - 3\beta c(c + S_2) + \beta^3}{2c^3 + 3S_2c^2}\right) \tag{3-16}$$

$$c = \frac{S_1 - S_2}{2} \tag{3-17}$$

Die Korrekturen und Berechnungen über das Compliance-Verfahren wurden dankeswerter Weise von Dr.-Ing. Theo Fett durchgeführt.

3.3.4.3 DCDC-Methode

Die zweite Methode zur Untersuchung des R-Kurvenverhaltens stellt die DCDC-Methode (Double Cleavage Drilled Compression) dar. Im Gegensatz zur SEVNB-Methode lassen sich hiermit Aussagen über das R-Kurvenverhalten von langen Rissen treffen. Als Probenkörper kommt ein mit einer mittigen Bohrung versehener Keramikstab mit den Abmessungen 4x4x45 mm^3 zur Anwendung. Dieser wird, wie in Abbildung 11 dargestellt, in Längsrichtung belastet, weshalb die Stirnflächen über eine hohe Planparallelität verfügen müssen. Darüber hinaus wird zwischen der Probe und dem Oberstempel der Prüfmaschine eine Halbkugel (D=5 mm) mit nach oben gerichteter Rundung eingelegt. Damit werden etwaige Schrägstellungen verhindert, die zu Biegemomenten in der Probe führen könnten [110]. Die Halbkugel wird hierbei in

den Oberstempel gepresst und es bleibt ein Abdruck im Oberstempel zurück, der vor einem weiteren Versuch abgeschliffen wird.

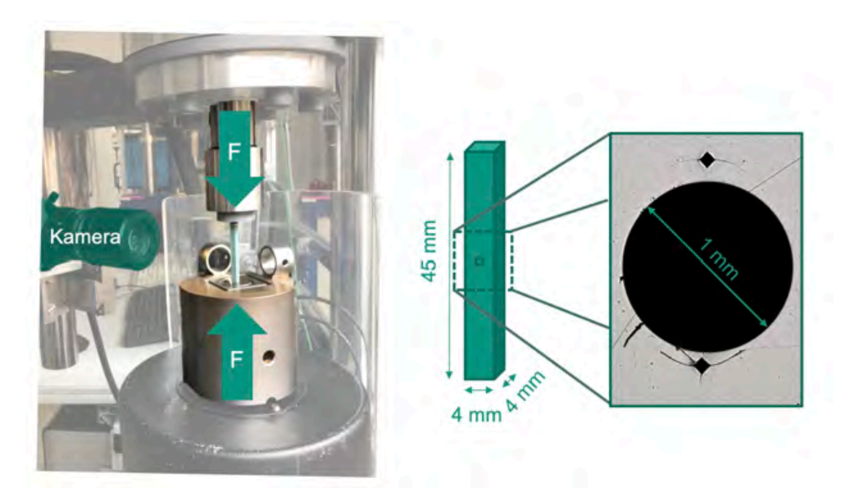


Abbildung 11: Darstellung des DCDC-Versuchsaufbaus und des DCDC-Probenkörpers

Die Oberfläche des Probenkörpers wird vor der Versuchsdurchführung auf der später zu betrachtenden Seite bis zu einer Körnung von 3 µm poliert, um eine Auswertung des Risswachstums während des Versuches zu ermöglichen. Auf beiden Seiten der Bohrung werden Vickerseindrücke (HV10) gesetzt, welche als Ausgangspunkt für den Initialriss während des Versuches fungieren. Eine exemplarische Lichtmikroskopaufnahme der Bohrung und der Vickerseindrücke ist in Abbildung 11 abgebildet. Die Druckbelastung der Probe startet bei 50 N und wird stetig mit 50 N/s auf 5 kN erhöht. Zu diesem Zeitpunkt hat noch kein Risswachstum stattgefunden. Anschließend wird die Kraft stufenweise um 50 N mit 10 N/s erhöht. Beim Erreichen der jeweiligen Laststufe wird die Kraft um 50 N reduziert, um einen weiteren Rissfortschritt zu vermeiden. Die Kraft wird für 30 s gehalten, um eine mikroskopische Aufnahme des Risses vorzunehmen. Anhand der Bilder kann später die Rissverlängerung gemessen werden. Die Last wird so lange erhöht, bis eine Gesamtrisslänge von > 6 mm erreicht ist.

Im Rahmen der Arbeit werden verschiedene Auswertungsmethoden zur Bestimmung des R-Kurvenverhaltens und des Spannungsintensitätsfaktors auf der Basis der DCDC-Ergebnisse angewendet und untersucht.

Nach der von He et al. durchgeführten Finite-Element-Methode lässt sich K_{IR} mit der Formel (3-18) bestimmen [111].

$$K_I = \frac{\frac{F\sqrt{\pi R}}{HB}}{\left(\frac{H}{R}\right) + (0{,}235\ \frac{H}{R} - 0{,}259)\,\frac{a}{R}} \tag{3-18}$$

Hierbei entspricht F der anliegenden Kraft, R dem Radius der Bohrung, a der Risslänge und H der Höhe des Probenstabes. Es gilt zu beachten, dass diese Gleichung erst ab einer bestimmten Risslänge ($2 < \frac{a}{R}$) Gültigkeit hat.

Zur Beschreibung kurzer Rissverlängerungen ($2 \geq \frac{a}{R}$) wird von Fett et al. ein Korrekturfaktor für die Geometriefunktion eingeführt [112]. Daraus ergibt sich Gleichung (3-19).

$$K_I = \frac{\frac{F\sqrt{\pi R}}{HB}}{\left(\frac{H}{R}\right) + \left(0{,}235\ \frac{H}{R} - 0{,}259\right)\frac{a}{R} + 0{,}091e^{-2{,}22\left(\frac{a}{R}\right)}} \tag{3-19}$$

Pallares et al. haben neben einem Geometriefaktor eine Annäherung der Geometriefunktion über ein Polynom zweiten Grades vorgenommen. Daraus resultiert Gleichung (3-20) [113].

$$K_I = \frac{\frac{F\sqrt{\pi R}}{HB}}{\left(\frac{a}{R}\right)x_1 + x_2\left(\frac{H}{R}\right) + x_3\left(\frac{H}{R}\right)^2 + \left(x_4 + x_5\left(\frac{H}{R}\right) + x_6\left(\frac{H}{R}\right)^2\right)\left(\frac{a}{R}\right)} \tag{3-20}$$

mit den Parametern x_1=0,3156, x_2=0,735, x_3=0,0346, x_4=-0,4093, x_5=0,3794 und x_6=-0,0257.

Bei der Anwendung aller drei Geometriefunktionen zeigt die resultierende R-Kurve einen Abfall der Bruchzähigkeitswerte mit großen Rissverlängerungen. Hierbei handelt es sich um einen Auswertungsfehler. Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Korrektur entwickelt, die in Kapitel 5.5.4 erläutert, jedoch an dieser Stelle genannt wird. Um den Auswertefehler zu beheben, wird ein zusätzlicher Geometriefaktor $C \cong 1 - 1{,}37\nu$ eingeführt. Diese Berücksichtigung der Querkontraktionszahl führt zu schlüssigen Ergebnissen bei der Auswertung der DCDC-Messungen [114].

Für die Bestimmung von K_I auf Basis von He et al. ergibt sich damit folgende Formel:

$$K_I = \frac{\frac{F\sqrt{\pi R}}{HB}}{\left(\frac{H}{R}\right) + C\,(0{,}235\,\frac{H}{R} - 0{,}259)\,\frac{a}{R}} \tag{3-21}$$

$$C \cong 1 - 1{,}37\nu$$

Und für die Bestimmung nach Pallares et al. die folgende Formel:

$$K_I = \frac{\frac{F\sqrt{\pi R}}{HB}}{\left(\frac{a}{R}\right)x_1 + x_2\left(\frac{H}{R}\right) + x_3\left(\frac{H}{R}\right)^2 + C\left(x_4 + x_5\left(\frac{H}{R}\right) + x_6\left(\frac{H}{R}\right)^2\right)\left(\frac{a}{R}\right)} \tag{3-22}$$

$$C \cong 1 - 1{,}37\nu$$

Die Parameter entsprechen folgenden Werten: x_1=0,3156, x_2=0,735, x_3=0,0346, x_4=-0,4093, x_5=0,3794 und x_6=-0,0257.

3.3.4.4 Zyklische DCDC-Messung unter schwellender Belastung

Neben statischen DCDC-Messungen mit einer kontinuierlichen Erhöhung der Belastung wurden zyklische DCDC-Messungen durchgeführt. Hierbei wird

der Riss nach dem Initialriss für ca. 1 mm durch kontinuierliche Krafterhöhung vorangetrieben. Anschließend wird die Probe zyklisch be- und entlastet. Hierbei wird zwischen dem vorherrschenden Lastniveau und einer vergleichsweise geringeren Last von 200 N im Druckbereich zykliert, um eine sichere Versuchsdurchführung zu gewährleisten. Mit Hilfe eines Mikroskopes wird der Rissfortschritt nach definierten Zyklenzahlen aufgenommen. Die Berechnung der Bruchzähigkeit erfolgt mit der in Kapitel 3.3.4.3 dargestellten Auswertemethode.

3.3.5 Untersuchung der Rissausbreitung

Die Auswertung der Risseigenschaften der mit Hilfe der DCDC-Methode getesteten Probenkörper erfolgt anhand von elektronenmikroskopischen Bildern. Hierbei wird eine Serie von Bildern erstellt, welche die Risslänge von mindestens 500 µm abdecken. Die Bilderserie wird mit dem Auswerteprogramm ImageJ zu einem Bild zusammengefügt. An diesem erfolgt die weitere Auswertung. Der Rissverlauf wird mit x-y-Datenpunkten in ImageJ nachgezeichnet und damit in einen auswertbaren Datensatz überführt. Die Auswertung der Daten erfolgt mit dem Programm Origin (OriginLab). Hierbei wird mit Hilfe einer linearen Regression durch die Datenpunkte die Mittellage des Risses bestimmt und die Abweichung der einzelnen Datenpunkte analysiert.

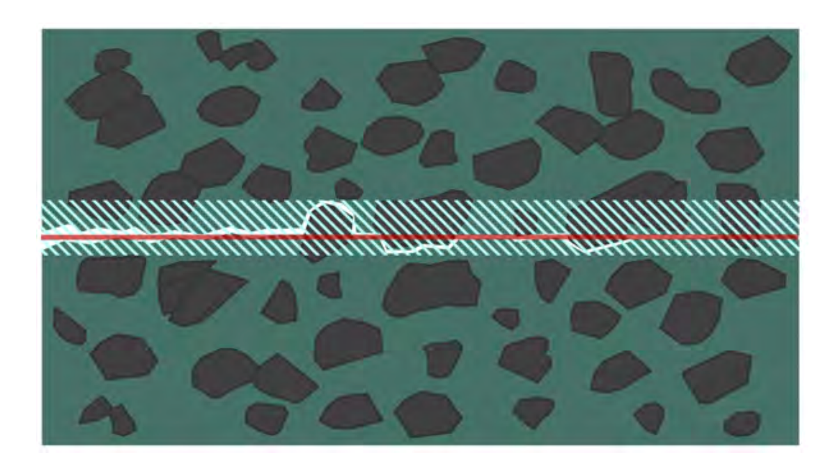


Abbildung 12: Schematische Darstellung der Rissuntersuchung Rissmittellage (rechts), Bereich der Rissablenkung (schraffiert)

Anschließend erfolgt, um eine Vergleichbarkeit der Daten zu gewährleisten, eine Interpolation über eine Million Datenpunkte. Die resultierenden Daten werden anschließend in einem Histogramm dargestellt.

3.3.6 Tribologische Eigenschaften

Die tribologischen Untersuchungen wurden in Kooperation mit dem Institut für Angewandte Materialien Computational Materials Science (IAM-CMS) durchgeführt. Der Fokus lag auf der Untersuchung des Reibverhaltens der Keramiken in Eigenpaarung und im Kontakt mit Metallen.

Mithilfe des Tribometers Optimol SRV ist es möglich, das Reibverhalten bei geringen Hublängen von 200 µm zu untersuchen. Bei diesem Versuchsaufbau wird ein Metallstift mit einem Durchmesser von 5 mm und einer balligen Unterseite unter einer Last von F_N = 200 N mit einer Frequenz von 110 Hz über den zu prüfenden Werkstoff bewegt. Die Messung erfolgt bei Raumtemperatur. Die Versuchszeit beträgt 90 min und erfolgt unter der Zugabe von Motoröl mit der Spezifikation 5W-30. Während der Messung wird neben der Normalkraft die Reibkraft aufgezeichnet. Eine dem Versuch folgende Untersuchung

der Oberfläche mithilfe eines 3D-Konfokalmikroskops (Typ PLμ Neox, Sensofar, Barcelona, Spanien) ermöglicht eine Aussage über den Verschleiß der Proben.

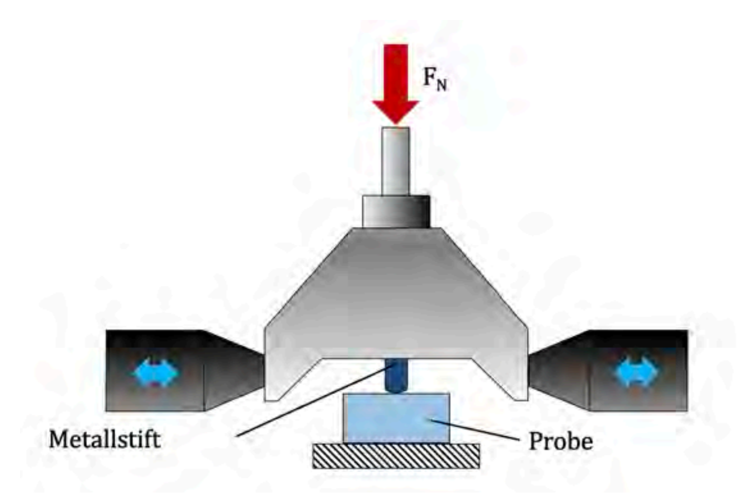


Abbildung 13: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus des Optimol SRV-Tribometers

Die Untersuchung des Werkstoffverhaltens im reversierenden Reibkontakt bei großen Hublängen und bei einem flächigen Kontakt ermöglicht das Langhub-Tribometer [115]. Dabei wird ein Pellet mit einem Durchmesser von 10 mm mit einer Hublänge von 5 mm über eine Platte bewegt. Daraus ergibt sich eine nominelle Kontaktfläche von 78,5 mm^2.

Der Versuchsaufbaus ist in Abbildung 14 dargestellt.

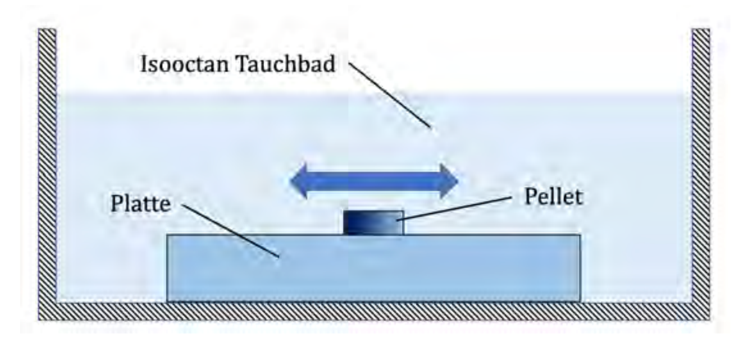


Abbildung 14: Modelldarstellung des Langhub-Tribometerversuches

Die Normalkraft beträgt in diesem Versuchsaufbau 200 N. Bei dem durchgeführten Multifrequenztest werden verschiedene Frequenzen im Bereich von 2,5 Hz bis 20 Hz eingestellt und das Reibverhalten untersucht. Begonnen wird hierbei mit einem Gleitweg von 700 m bei einer Frequenz von 20 Hz. Bei den nachfolgenden Prozessschritten wird die Frequenz von 15 Hz ausgehend um jeweils 2,5 Hz reduziert und jede Stufe für 50 min gehalten. Als Versuchsmedium kommt Isooctan zur Anwendung. Der detaillierte Prozessablauf des Multifrequenztests ist in Abbildung 15 dargestellt.

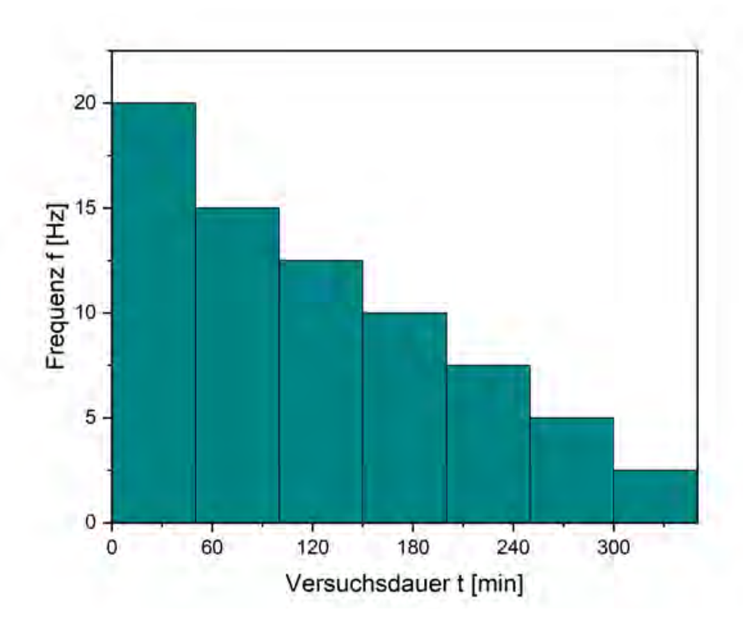


Abbildung 15: Darstellung der Frequenzen in Abhängigkeit von der Versuchsdauer des Langhub-Tribometerversuches

4 Ergebnisse

4.1 Werkstoffherstellung

4.1.1 Additivsystem

Das Sintern von Siliziumnitridkeramiken erfolgt über Flüssigphasensintern mit Hilfe einer während des Sinterprozesses aufschmelzenden oxinitridischen Flüssigphase, welche die Diffusionsprozesse ermöglicht. Die Zusammensetzung dieser Flüssigphase beeinflusst neben dem Sinterverhalten auch das entstehende Gefüge, was sich auf die mechanischen Eigenschaften der resultierenden Keramik auswirkt. Die Entwicklung des Additivsystems wird im Hinblick auf die Herstellung der Siliziumnitrid-/Siliziumkarbidkompositkeramiken durchgeführt.

Im Rahmen der Arbeit werden für die Herstellung von reinen Siliziumnitridkeramiken bekannte Additivsysteme auf ihre Eignung zur Herstellung der Kompositwerkstoffe untersucht [14,15,32,116]. Neben einem Additivsystem, bestehend aus Magnesiumoxid (MgO) und Yttriumoxid (Y_2O_3), werden Systeme auf der Basis von Siliziumoxid (SiO_2) und Yttriumoxid sowie Aluminiumoxid (Al_2O_3) und Yttriumoxid betrachtet.

Eine Herstellung von dichten Siliziumnitridkeramiken war mit allen Additivsystemen möglich. Dies trifft jedoch nicht auf die Kompositwerkstoffe zu. In Abbildung 16, Abbildung 17 und Abbildung 18 sind exemplarische REM-Aufnahmen von Kompositwerkstoffen mit einem Anteil von 5 Ma.-% SiC und verschiedenen Additivsystemen dargestellt. Diese wurden mit dem in Kapitel 3.1.4 dargestellten Prozess gesintert.

Abbildung 16 zeigt die Mikrostruktur eines Kompositwerkstoffes, der mit Hilfe der Additive Magnesiumoxid und Yttriumoxid hergestellt wurde. Auf dem Bild lässt sich ein deutlicher Anteil an Restporosität erkennen. Das

Ergebnis der durchgeführten Dichtemessung nach Archimedes, welche eine relative Dichte von 96,4 % ergibt, bestätigt dies. Es liegt eine bimodale Korngrößenverteilung mit sehr kleinen und großen nadelförmigen Siliziumnitrid-Körnern vor.

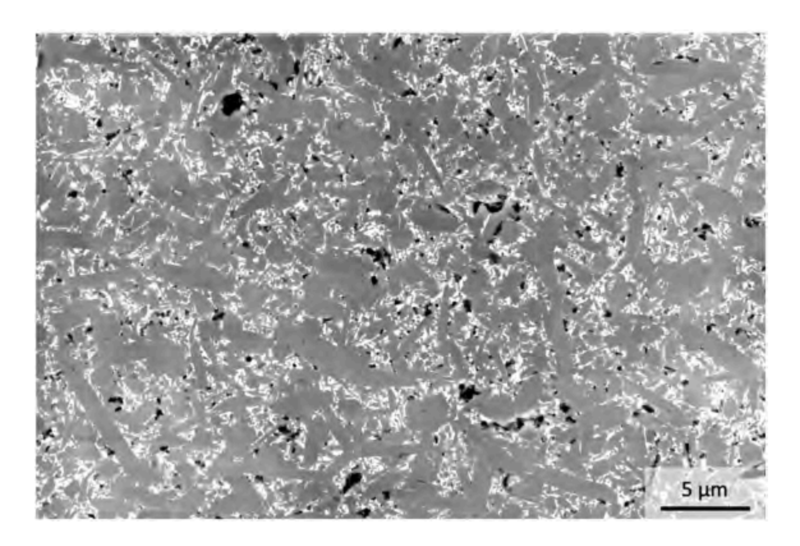


Abbildung 16: REM-Bild eines Kompositwerkstoffes mit 5 Vol.-% SiC und den Additiven MgO und Y_2O_3
Die Restporosität (schwarzer Bereiche) ist dabei deutlich zu erkennen.

Bei der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Prozessentwicklung konnten mit diesem Additivsystem keine dichten Kompositwerkstoffe hergestellt werden.

Das gleiche Bild zeigt sich bei der Zugabe von zusätzlichem Siliziumoxid als Sinteradditiv. Auch hiermit ist die Herstellung von vollständig verdichteten Siliziumnitrid-/Siliziumkarbidkompositen nicht möglich gewesen. Eine exemplarische REM-Aufnahme ist in Abbildung 17 dargestellt. Die Restporosität von 12,2 % lässt sich auch hier deutlich erkennen. Im Vergleich zu den anderen untersuchten Additivsystemen, kommt es hier zu einem deutlich größeren Kornwachstum.

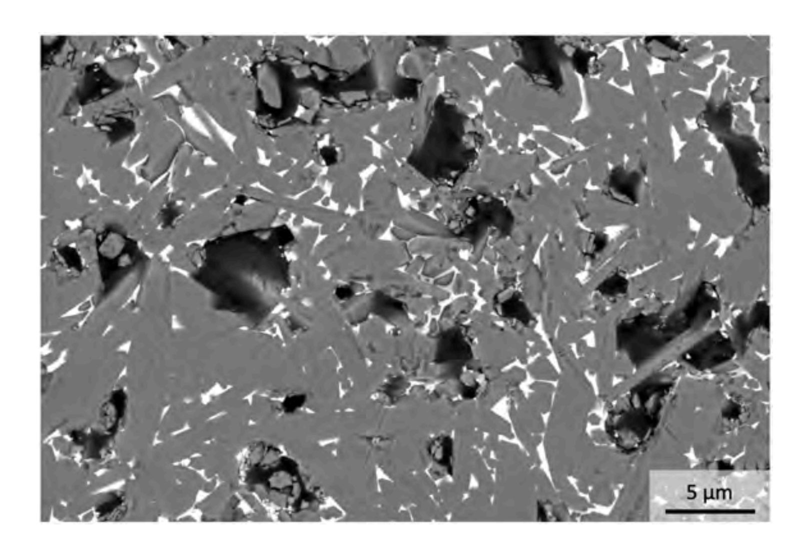


Abbildung 17: REM-Bild eines Kompositwerkstoffes mit 5 Vol.-% SiC und den Additiven SiO_2 und Y_2O_3 mit deutlich erkennbarer Restporosität

Es ließen sich im Rahmen dieser Untersuchung nur vollständig verdichtete Komposite mit einem Additivsystem bestehend aus Aluminiumoxid und Yttriumoxid herstellen. Die Mikrostruktur ist auf dem REM-Bild in Abbildung 18 zu sehen. Neben vereinzelten großen nadelförmigen Siliziumnitridkörnern besteht das Gefüge weitgehend aus einer feinen Mikrostruktur. Eine Restporosität lässt sich nicht erkennen. Die vollständige Verdichtung wird auch von der Archimedes-Messung bestätigt, die eine relative Dichte von 99,63 % ergibt.

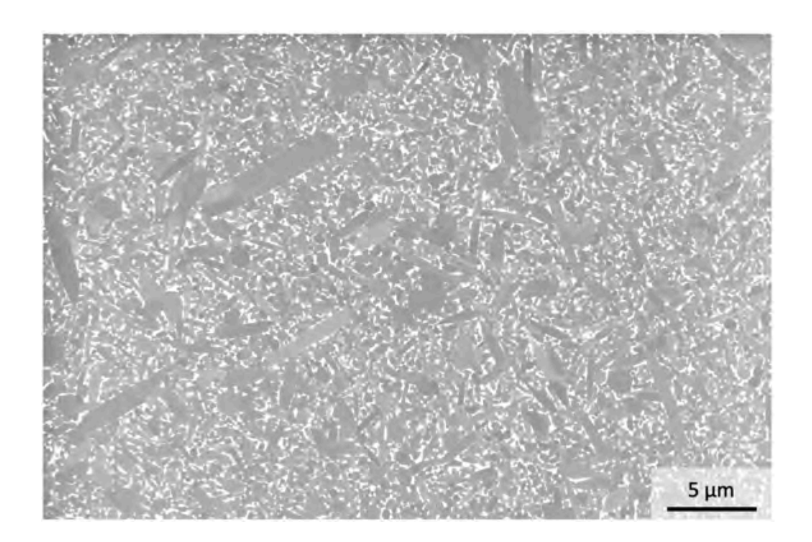


Abbildung 18: REM-Bild eines vollständig verdichteten Kompositwerkstoffes mit 5 Vol.-% SiC und den Additiven Al_2O_3 und Y_2O_3

Aufgrund dieser Ergebnisse werden die weitere Prozessentwicklung und die Untersuchung der Materialeigenschaften der Kompositwerkstoffe an Kompositen mit dem Additivsystem auf Basis von Al_2O_3 und Y_2O_3 durchgeführt.

Neben der Auswahl geeigneter Additive für den Sinterprozess hat auch das Mengenverhältnis der Additive einen entscheidenden Einfluss auf die Zusammensetzung der entstehenden oxinitridischen Glasphase und somit auf das Sinterverhalten der Siliziumnitridkeramik. Bei dieser Betrachtung muss zusätzlich das sich auf den Partikeloberflächen des Siliziumnitrids und des Siliziumkarbids befindende Siliziumoxid berücksichtigt werden.

Aus diesem Grund wird der Sauerstoffgehalt der reinen Siliziumnitrid- und der verwendeten Siliziumkarbidpulver mittels eines Sauerstoff-Stickstoffanalysators (TC500, Leco) bestimmt. Die Ergebnisse sind in **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** angegeben.

Tabelle 4: Sauerstoffgehalt der Si_3N_4- und SiC-Ausgangspulver

	Sauerstoffgehalt (gemessen) [Ma.-%]	SiO_2-Gehalt (berechnet) [Ma.-%]
Siliziumnitrid SN-E10	1,4101 ± 0,0295	2,64
Siliziumkarbid UF-5	0,4044 ± 0,0029	0,75
Siliziumkarbid UF-15	1,0410 ± 0,0144	1,95
Siliziumkarbid UF-25	1,9752 ± 0,0922	3,7

Damit lässt sich der Siliziumoxidanteil (SiO_2) der Pulver berechnen. Dieser liegt für reines Siliziumnitrid bei 2,64 Ma.-% und für das Siliziumkarbidpulver bei 0,75 Ma.-%, 1,95 Ma.-% und 3,70 Ma.-%. Bei der Entwicklung eines geeigneten Additivsystemes muss dieser Siliziumoxidanteil berücksichtigt werden.

4.1.2 Pulveraufbereitung

Für die Herstellung leistungsfähiger Keramiken ist die Pulveraufbereitung von entscheidender Bedeutung. Sie hat das Ziel, Agglomerate aufzubrechen und eine homogene Mischung der verschiedenen Pulver zu erreichen. In Abbildung 19 sind die gemessenen Partikelgrößenverteilungen der Ausgangspulver abgebildet.

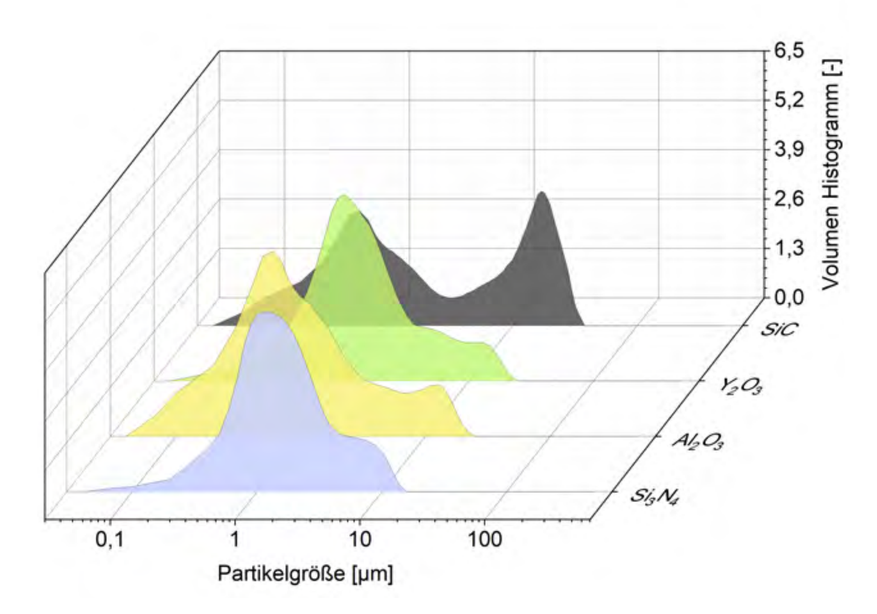


Abbildung 19: Darstellung der Partikelgrößenverteilung der Ausgangspulver. Si_3N_4, Al_2O_3 und Y_2O_3 zeigen eine vergleichbare, das SiC-Pulver hingegen eine deutlich bimodale Partikelgrößenverteilung.

Die Pulver verfügen über eine bimodale Partikelgrößenverteilung. Die Siliziumnitrid-, Aluminiumoxid- und Yttriumoxidpulver zeigen dabei einen Hauptpeak unterhalb von einer Partikelgröße von 1 µm und zusätzlich einen kleineren Anteil an Partikeln mit größeren Korngrößen von bis zu 20 µm. Das Siliziumkarbidpulver (UF-15) verfügt hingegen über eine Verteilung mit zwei Maxima bei 0,7 µm und 15 µm. Diese Unterschiede zeigen sich auch deutlich in den charakteristischen Partikelgrößen, die in **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** dargestellt sind. Das Aluminiumoxidpulver verfügt über den geringsten d_{50}-Wert von 0,67 µm. Mit mittleren Partikelgrößen von knapp über 1 µm liegen die Werte der übrigen Pulver in ähnlicher Höhe. Deutliche Unterschiede zeigen sich bei den d_{90}-Werten. Hier erreicht das SiC-Pulver bei einem Vergleich mit den übrigen Pulvern einen mehr als dreifach so hohen Wert.

Tabelle 5: Partikelgrößen der Ausgangspulver und Additive

	d_{10} [µm]	d_{50} [µm]	d_{90} [µm]
Si_3N_4	0,41	1,34	5,26
Al_2O_3	0,14	0,67	5,93
Y_2O_3	0,32	1,13	6,27
SiC (UF-15)	0,17	1,16	18,65

Aus diesen Ergebnissen lassen sich die Anforderungen für den Pulveraufbereitungsprozess ableiten. Ziel ist es, dass möglichst enge, monomodale Partikelgrößenverteilungen und eine homogene Mischung der Pulver erreicht werden. Handelt es sich bei den gröberen Pulveranteilen der Si_3N_4-, Al_2O_3- und Y_2O_3-Pulver noch um Agglomerate, die sich vergleichsweise leicht aufbrechen lassen, wird bei dem SiC-Pulver mit dem großen Anteil an groben Körnern ein intensiver Mahlprozess für die Pulveraufbereitung benötigt.

Neben einer Pulveraufbereitung in einer Planetenkugelmühle (Pulverisette 5, Fritsch) wird eine Aufbereitung mithilfe einer dualen asymmetrischen Zentrifuge (Speedmixer) für die Pulverherstellung untersucht.

In Abbildung 20 sind die Partikelgrößenverteilungen der resultierenden Pulver, bestehend aus Siliziumnitrid sowie den Additiven Aluminiumoxid und Yttrieumoxid, mit der in Kapitel 3.1.1 angegebenen Zusammensetzung gegenübergestellt. Die Mahlversuche zeigen, dass bei der Pulveraufbereitung in der Planetenkugelmühle eine Mahldauer von 16 h nötig ist, um eine ausreichende Mischung und Deagglomeration der Pulver zu erreichen. Vergleichbare Ergebnisse lassen sich mithilfe der dualen asymmetrischen Zentrifuge erreichen. Die benötigte Prozesszeit liegt dabei mit 10 Minuten jedoch deutlich unterhalb der Mahldauer der Planetenkugelmühle.

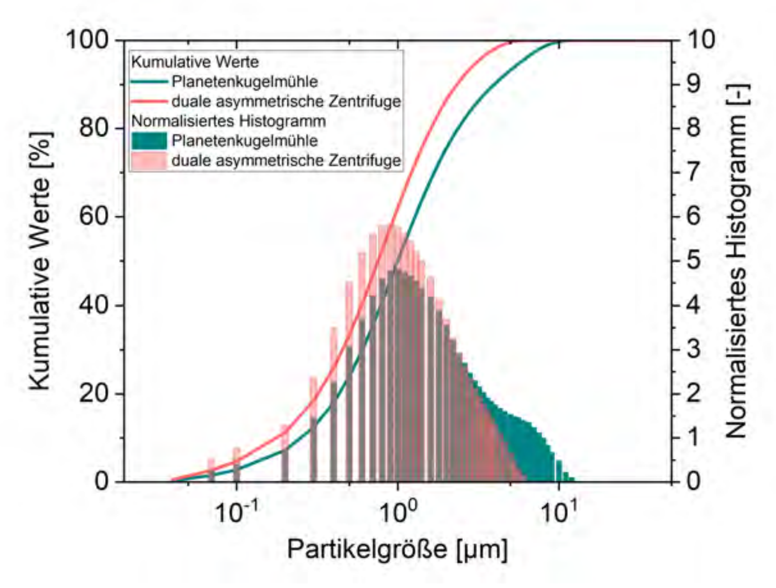


Abbildung 20: Gegenüberstellung der resultierenden Partikelgrößenverteilungen von Si_3N_4-Pulvern (inkl. Additiven), Planetenkugelmühle 8 h (grün), duale asymmetrische Zentrifuge 10 min (rot)

Die in der Planetenkugelmühle prozessierten Pulver zeigen eine breitere Verteilung. Daraus resultieren Unterschiede in den Partikelgrößen, wobei das mit Hilfe der Zentrifuge aufbereitete Pulver geringere Partikelgrößen sowie eine engere Verteilung aufweist. Die Werte der gemessenen Partikelgrößen sind in **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** dargestellt.

Tabelle 6: Gegenüberstellung der Partikelgröße von unterschiedlich aufbereiteten Siliziumnitridpulvern (inkl. Additiven)

	d_{10} [µm]	d_{50} [µm]	d_{90} [µm]
Planetenkugelmühle	0,25	1,00	2,81
Duale asymmetrische Zentrifuge	0,17	0,75	2,33

Es wurde außerdem eine Pulveraufbereitung zur Herstellung der Siliziumnitrid-/Siliziumkarbidkomposite mit der dualen asymmetrischen Zentrifuge (Speedmixer) untersucht. Bei der Betrachtung der in Abbildung 21 dargestellten Partikelgrößenverteilungen lassen sich deutliche Unterschiede zu dem im Attritor prozessierten Pulver feststellen. Das in der dualen asymmetrischen Zentrifuge hergestellte Siliziumnitrid zeigt eine vergleichbare Verteilung wie die mit dem Attritor hergestellten Komposite. Im Gegensatz dazu ist bei der in Abbildung 21 exemplarisch dargestellten Verteilung eines Kompositpulvers mit 50 Vol.-% SiC nach dem Prozess in der dualen asymmetrischen Zentrifuge ein signifikanter Anteil an Partikeln größer als 10 µm zu erkennen. Dies zeigt sich auch bei der Betrachtung der Partikelgrößen in Tabelle 7. So besitzt das in der Zentrifuge aufbereitete Kompositpulver eine mittlere Partikelgröße von d_{50}=1,07 µm und darüber hinaus einen deutlichen Anteil von Partikeln mit einem größeren Durchmesser. Dies resultiert in einem d_{90} von 6,16 µm. Agglomerate können somit über den Speedmixprozess nicht vollständig aufgebrochen werden. Dies wirkt sich negativ auf das Sinterverhalten aus. Die im Attritor aufbereiteten Pulver weisen im Gegensatz dazu deutlich geringere Partikelgrößen bei nahezu identischen Messwerten auf.

Tabelle 7: Partikelgrößen von im Attritor und in der dualen asymmetrischen Zentrifuge hergestellten Kompositwerkstoffen

	d_{10} [µm]	d_{50} [µm]	d_{90} [µm]
Si_3N_4 + 50 Vol.-% SiC dual. asym. Zentrifuge	0,29	1,07	6,16
Si_3N_4 + 20 Vol.-% SiC Attritor	0,11	0,61	1,95
Si_3N_4 + 50 Vol.-% SiC Attritor	0,13	0,60	1,94

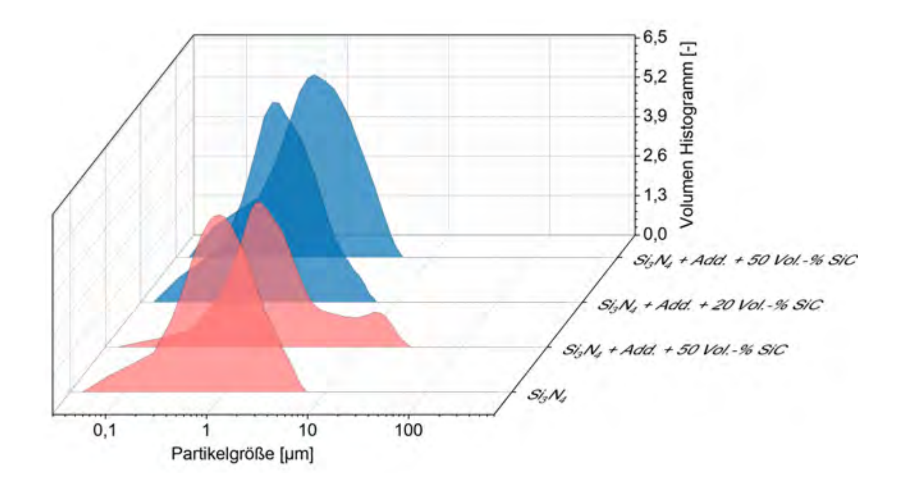


Abbildung 21: Gegenüberstellung der resultierenden Partikelgrößenverteilung von Si_3N_4 und Kompositen nach der Pulveraufbereitung
rot: dual asymmetrische Zentrifuge
blau: Attritor

4.1.3 Sinterprozess

Das Sintern der Siliziumnitridkeramik und der Kompositwerkstoffe erfolgt mittels eines Gasdrucksinterprozesses. Neben einer geeigneten Temperaturführung muss auf die Einstellung eines geeigneten Gasdruckes geachtet werden, um Zersetzungsprozesse zu verhindern. Der Stickstoffpartialdruck ist dabei von entscheidender Bedeutung. Wenn dieser während des Gasdrucksinterprozesses zu gering eingestellt wird, erfolgt eine Zersetzung des Siliziumnitrides, bei der elementares Silizium und Stickstoff entstehen. Aus diesem Grund wird während des Sinterprozesses, beim Erreichen einer Temperatur von 300 °C, ein Stickstoffdruck von 1 bar eingestellt, der während der Aufheizphase bis zu einem maximalen Druck von 6 bar erhöht wird. Versuche mit einem höherem Stickstoffdruck sind zwar für die reinen Siliziumnitridkeramiken erfolgreich, bei den Kompositen lassen sich jedoch Zersetzungseffekte des Siliziumkarbides beobachten. Daraus resultiert eine erhöhte Porosität der Sinterkörper. Es ist darüber hinaus zu beachten, welche Werkstoffe sich während des Sinterprozesses in direkter Probenumgebung befinden, da sich diese auf die Sinteratmosphäre auswirken können. Der sich aufgrund des Aufbaus der Gasdrucksinteranlage in Probenumgebung vorliegende Graphit zeigt einen direkten Einfluss auf die Sinterergebnisse. Vor allem bei der Sinterung der Kompositwerkstoffe ist es durch ihre Anteile an Siliziumkarbid notwendig, den Kontakt mit den Graphitbauteilen zu vermeiden, da diese einen deutlichen Einfluss auf das Sinterverhalten haben. Dies lässt sich durch Sintern der Proben in einem Bornitridtiegel mit Deckel verhindern.

Dass dies von entscheidender Bedeutung ist, zeigen auch die Untersuchungen des Sinterverhaltens von unterschiedlichen Additivsystemen und Additivanteilen mit Hilfe des in Kapitel 3.1.4 beschriebenen HIP-Dilatometers. Selbst der geringe Spalt zwischen Bornitriddeckel und Tiegel, der bei den Dilatometermessungen für die Versuchsdurchführung benötigt wird, hat einen deutlichen Einfluss auf das Sinterverhalten der Probenkörper.

Die Erarbeitung des Sinterverhaltens mittels der Dilatometerversuche erfolgte aus diesem Grund ausschließlich an reinen Siliziumnitridwerkstoffen. Aus

diesen Ergebnissen konnten Erkenntnisse für die Kompositherstellung abgeleitet werden.

In der folgenden Grafik sind exemplarisch die Verdichtungskurven von Si_3N_4 mit drei verschiedenen Additivzusammensetzungen gegenübergestellt. Es wird deutlich, dass schon geringe Variationen des Additivanteils und des Additivverhältnisses einen deutlichen Einfluss auf das Sinterverhalten haben.

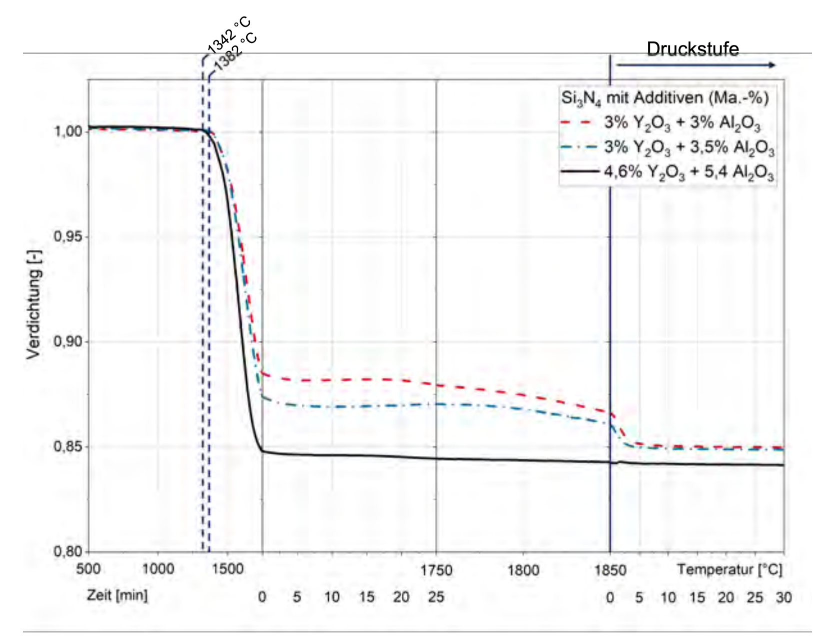


Abbildung 22: HIP-Dilatometerkurven für Si_3N_4 mit unterschiedlichen Additivzusammensetzungen
Eine Erhöhung des Additivgehalts führt vor allem in der Sinterstufe zu einer stärkeren Verdichtung.

Die Verdichtung beginnt bei den Varianten mit 3 Ma.-% und 3,5 Ma.-% Al_2O_3, bei der gleichen Temperatur von 1382 °C. Bei der Probe mit einem erhöhten Gesamtadditivgehalt beginnt die Verdichtung demgegenüber bei einer Temperatur von 1342 °C. Deutliche Unterschiede zeigen sich anschließend im Verdichtungsverhalten während der Aufheizphase auf die Sintertemperatur von 1750 °C. Hier verdichtet das Siliziumnitrid mit einem Gesamtadditivgehalt von 10 Ma.-% am stärksten, bis auf weniger als 85 % der Anfangslänge. Die

anderen Additivsysteme zeigen eine weniger starke Verdichtung bis zum Erreichen der Haltezeit, wobei die Siliziumnitridkeramik mit einem Al_2O_3-Anteil von 3,5 Ma.-% stärker verdichtet als mit 3 %. In der Haltezeit, bei einer Temperatur von 1750 °C, sintern die Proben nur in sehr geringem Maße. Erst in der zweiten Aufheizphase vor der Druckerhöhung kommt es wieder zu einem Anstieg der Verdichtung bei den Proben mit einem Gesamtadditivgehalt von 6 Ma.-% bzw. 6,5 Ma.-%. Die Probe mit einem Additivanteil von 10 Ma.-% verdichtet hingegen nur noch in geringem Maße, was sich auch beim Aufbau des Gasdruckes von 100 bar nicht ändert. Die anderen Varianten hingegen verdichten mit dem Aufbau des Druckes noch einmal deutlich auf ihre Enddichte. Es werden bei allen dargestellten Varianten die gleichen relativen Enddichten erreicht, jedoch verdichtet die Probe mit einem Anteil von 3,5 Ma.-% Al_2O_3 im Vergleich zu der Probe mit 3 Ma.-% Al_2O_3 während der Sinterstufe deutlich stärker und die Proben erreichen somit zu einem früheren Zeitpunkt die für die anschließende Druckstufe entscheidende geschlossene Porosität. Somit verfügt die Siliziumnitridkeramik mit einem Al_2O_3 Anteil von 3,5 Ma.-% über ein besseres Verdichtungsverhalten, was im Hinblick auf die Kompositherstellung von entscheidender Bedeutung ist.

Neben den Dilatometerversuchen sind Abbruchversuche für die Erarbeitung eines geeigneten Gasdrucksinterverlaufes ein wichtiges Hilfsmittel. Hierbei wird der Sinterprozess beim Erreichen bestimmter Temperaturen abgebrochen, um den Zeitpunkt bzw. die Temperatur zu bestimmen, bei dem die Proben eine geschlossene Porosität aufweisen. Erst bei einer geschlossenen Porosität der Probe hat das Aufbringen eines Gasdruckes den gewünschten Effekt auf das Verdichtungsverhalten der Keramik. Ergebnisse von exemplarischen Abbruchversuchen bei Proben mit einem Additivgehalt von 3,5 Ma.-% Al_2O_3 und 3 Ma.-% Y_2O_3 sind in Abbildung 23 dargestellt. Hier ist die offene Porosität der Proben sowie die Rohdichte der resultierenden Proben bei verschiedenen Abbruchtemperaturen dargestellt. Erst beim Erreichen von 1700 °C liegt bei einem Komposit mit 20 Vol.-% SiC eine geschlossene Porosität der Probe vor.

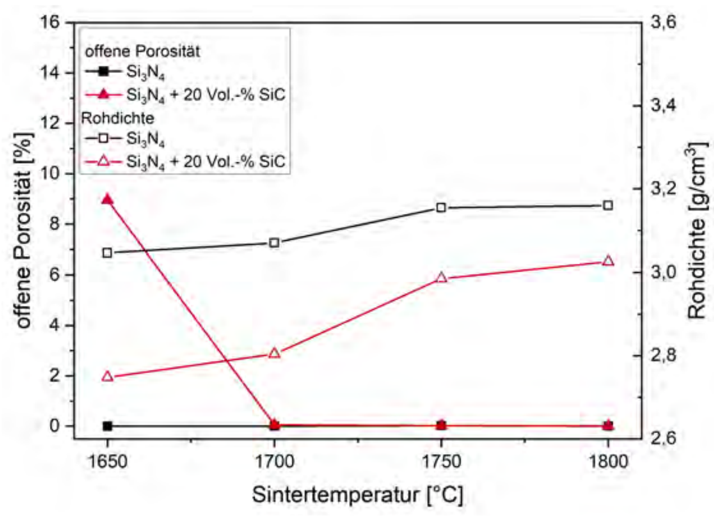


Abbildung 23: Ergebnisse der Abbruchversuche von einer reinen Siliziumnitridkeramik und eines Komposites mit einem Anteil von 20 Vol.-% SiC. Eine geschlossene Porosität aller Proben ist bei 1700 °C erreicht.

Auf Basis dieser Ergebnisse wird eine Sintertemperatur von 1750 °C festgelegt, bei der eine geschlossene Porosität der Proben auch bei höheren SiC-Gehalten gewährleistet ist.

Darüber hinaus hat es sich als vorteilhaft erwiesen, vor dem Aufbau des Gasdruckes die Temperatur auf 1850 °C zu erhöhen, was insbesondere für die Komposite mit höheren SiC-Anteilen zu einem besseren Verdichtungsverhalten führt. Dies führt zu einer größeren Verdichtung vor und während der Druckstufe des Gasdrucksinterprozesses und resultiert in höheren relativen Enddichten. So ist es möglich, Komposite mit einem Siliziumkarbidgehalt von 50 Vol.-% mit dem Gasdrucksinterprozess herzustellen. Auf der Basis dieser Ergebnisse wird der in Kapitel 3.1.4 dargestellte Sinterverlauf als Standard festgelegt. Mit diesem werden alle Proben für die weiteren Untersuchungen prozessiert.

Wie in Abbildung 24 erkennbar, ist mit einer Additivzusammensetzung von 3 Ma.-% Y_2O_3 und 3 Ma.-% Al_2O_3 eine vollständige Verdichtung während des Sinterprozesses von Proben mit einem Siliziumkarbidgehalt von 30 Vol.-%,

nicht möglich. Aus diesem Grund müssen die Additivzusammensetzung und der Additivanteil gezielt eingestellt werden. Das Resultat des Entwicklungsprozesses ist eine Additivzusammensetzung mit 3 Ma.-% Y_2O_3 und 3,5 Ma.-% Al_2O_3 dar. Mit diesem Additivsystem ist es möglich, vollständig verdichtete Komposite mit SiC-Anteilen von bis zu 30 Vol.-% herzustellen. Eine Gegenüberstellung der REM-Bilder der Mikrostruktur ist in Abbildung 24 dargestellt.

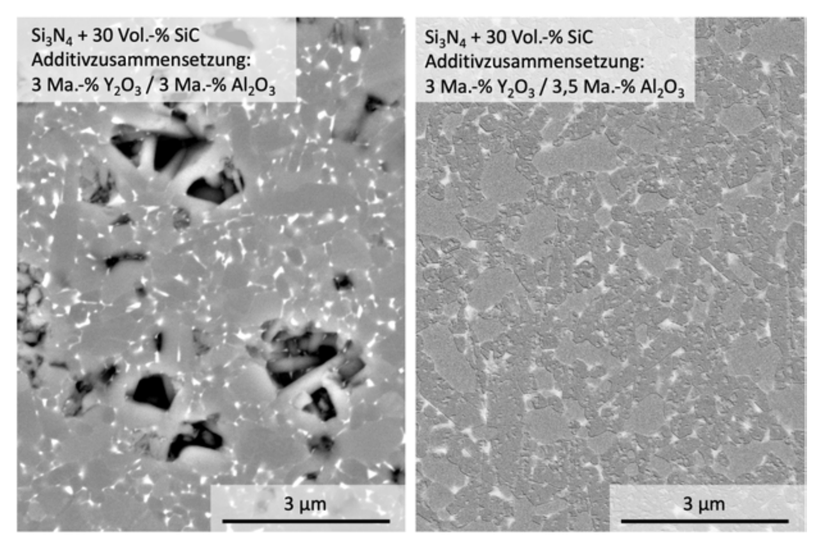


Abbildung 24: REM-Bilder der Mikrostruktur zweier Siliziumnitrid-/Siliziumkarbidkompositwerkstoffe mit unterschiedlichem Additivgehalt Mit dem Additivsystem mit 3 Ma.-% Y_2O_3 und 3 Ma.-% Al_2O_3 lässt sich keine vollständig verdichtete Probe herstellen.

Bei Kompositen mit hohen SiC-Gehalten >40 Vol.-% ist eine weitere Anpassung der Additivzusammensetzung notwendig, um eine vollständige Verdichtung zu erreichen. Bei der Betrachtung der Mikrostrukturaufnahme auf der linken Seite in Abbildung 25 lässt sich die Restporosität deutlich erkennen. Die Additivzusammensetzung scheint in diesem Fall zielführend zu sein, jedoch ist die Additivmenge zu gering, um eine vollständige Verdichtung zu erreichen. Deshalb ist es notwendig, den Additivgehalt so zu erhöhen, dass während des Sinterprozesses alle Partikel von der Flüssigphase umschlossen sind. Wie auf

dem rechten REM-Bild in Abbildung 25 zu erkennen ist, wird dies bei einer Erhöhung des Gesamtadditivgehaltes von 6,5 Ma.-% auf 10 Ma.-% erzielt, wodurch sich vollständig verdichtete Komposite mit einem Anteil von bis zu 50 Vol.-% Siliziumkarbid herstellen lassen.

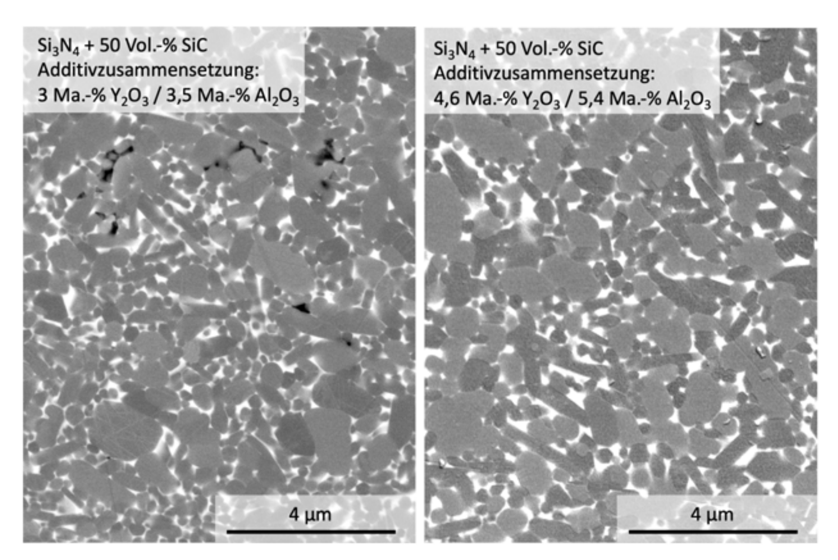


Abbildung 25: REM-Bilder der Mikrostruktur eines Siliziumnitrid-/Siliziumkarbidkomposit-werkstoffes 50 Vol.-% SiC mit unterschiedlichen Additivgehalten
Für die vollständige Verdichtung wird ein Gesamtadditivgehalt von 10 Ma.-% benötigt.

In Abbildung 26 sind die relativen Dichten von gesinterten Proben mit unterschiedlichen Additivzusammensetzungen und Additivgehalten in Abhängigkeit des Siliziumkarbidanteils dargestellt.

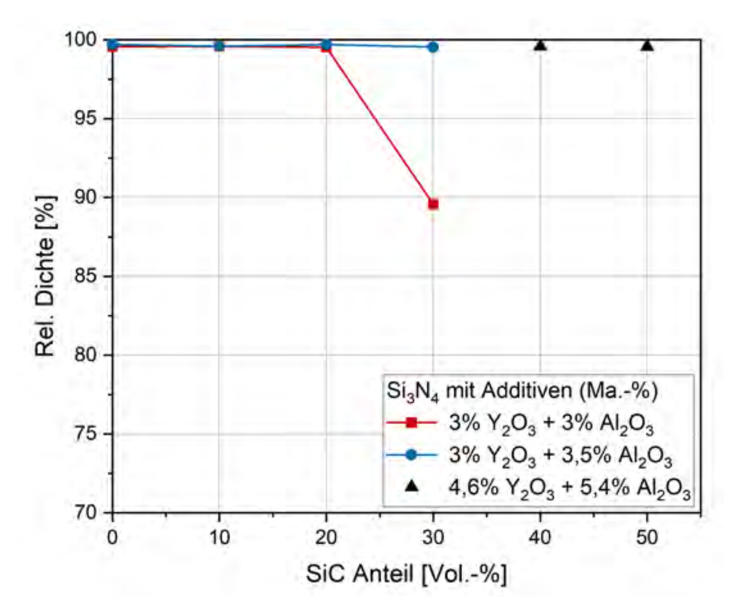


Abbildung 26: Relative Dichte von Siliziumnitridkeramiken mit unterschiedlicher Additivzusammensetzung in Abhängigkeit des SiC-Anteils

Auf Grundlage dieser Ergebnisse werden die weiteren Untersuchungen an Siliziumnitrid- und Kompositkeramiken mit einem Additivsystem von 3 Ma.-% Y_2O_3, 3,5 Ma.-% Al_2O_3 bzw. 4,6 Ma.-% Y_2O_3 und 5,4 Ma.-% Al_2O_3 vorgenommen.

Welchen Einfluss die sich im Tiegel während des Gasdrucksinterprozesses einstellende Atmosphäre auf das Sinterergebnis hat, zeigt sich bei der Untersuchung der Siliziumnitrid-/Siliziumkarbidkomposite mit dem HIP-Dilatometer. Bei der Verwendung des gleichen Sinterprogrammes unterscheiden sich die im Dilatometer gesinterten Proben in den resultierenden Dichten deutlich von denen, die im Standardofenaufbau in einem Tiegel gesintert wurden. Um den möglichen Einfluss der Atmosphäre zu untersuchen, wurden Versuche in der Dilatometeranordnung mit einem Tiegel mit Deckel durchgeführt. In Abbildung 27 sind die Verdichtungskurven eines Komposites mit einem Siliziumkarbidgehalt von 50 Vol.-% SiC dargestellt. Diese Komposite verfügen über einen Additivgehalt von 5,4 Ma.-% Y_2O_3 und 4,6 Ma.-% Al_2O_3. Sie

unterscheiden sich in ihren maximalen Prozesstemperaturen von 1850 °C und 1900 °C in der Druckstufe. Die Haltezeiten betragen jeweils 25 min in der Sinterstufe und 60 min in der Druckstufe, wobei die Temperatur in der Sinterstufe um 100 °C unter der in der Druckstufe liegt. Die Verdichtungskurven sind der ermittelten Verdichtung einer bei 1900 °C (Druckstufe) in dem beschriebenen Dilatometeraufbau, jedoch in einem geschlossenen Tiegel, gesinterten Probe gegenübergestellt.

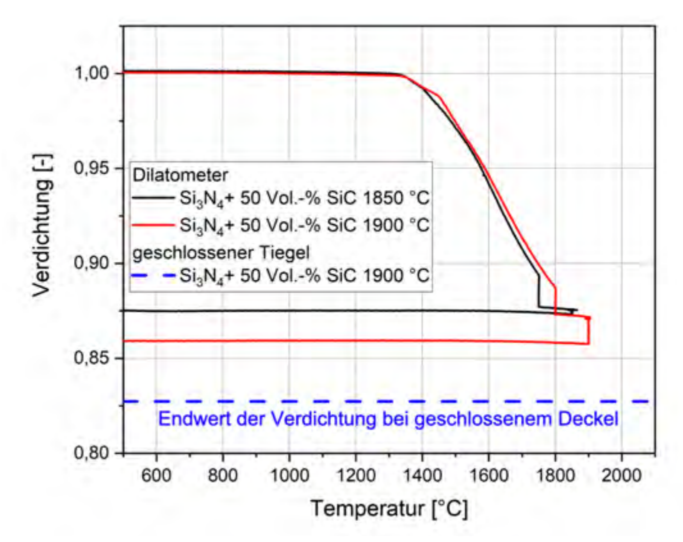


Abbildung 27: Gegenüberstellung der Verdichtungskurven in Längsrichtung eines Komposites mit 50 Vol.-% SiC und der resultierenden Verdichtung einer in einem geschlossenen Tiegel gesinterten Probe. Die angegebenen Temperaturen entsprechen der maximalen Prozesstemperatur in der Druckstufe

Aufgrund der geringen Verdichtung nach dem Druckaufbau ist im Fall der bei einer Temperatur von 1850 °C gesinterten Probe davon auszugehen, dass vor der Druckstufe keine geschlossene Porosität der Probe vorlag. Im Gegensatz dazu verdichtet die bei 1900 °C gesinterte Probe während des Druckaufbaus, was in einer deutlich größeren Gesamtverdichtung resultiert. Die sich daraus ergebenden relativen Dichten liegen bei 95,0 % und 97,4 %.

Im Vergleich dazu verfügt die in einem geschlossenen Tiegel gesinterte Probe über eine Dichte von 99,8 %, sie verdichtet somit bei 1900 °C vollständig.

Hierbei wird deutlich, dass die sich im Tiegel während des Sinterprozesses einstellende Atmosphäre das Sinterergebnis maßgeblich beeinflusst.

4.1.4 Röntgenographische Analyse

Ein entscheidender Vorgang während des Sinterprozesses ist die Umwandlung von α-Siliziumnitrid zu β-Siliziumnitrid. Für die Eigenschaften der Siliziumnitridkeramik ist es von großer Bedeutung, dass es während des Sinterprozesses zu einer vollständigen Umwandung kommt. Dies lässt sich röntgenographisch untersuchen. Ein exemplarisches Diffraktogramm für eine Siliziumnitridkeramik ist in Abbildung 28 dargestellt. Dieses ist der Referenz (PDF 00-029-1132, International Centre for Diffraction Data) gegenübergestellt. Es zeigt sich, dass es sich dabei um reines hexagonales β-Siliziumnitrid handelt und somit während des Sinterprozesses eine vollständige Umwandung stattgefunden hat.

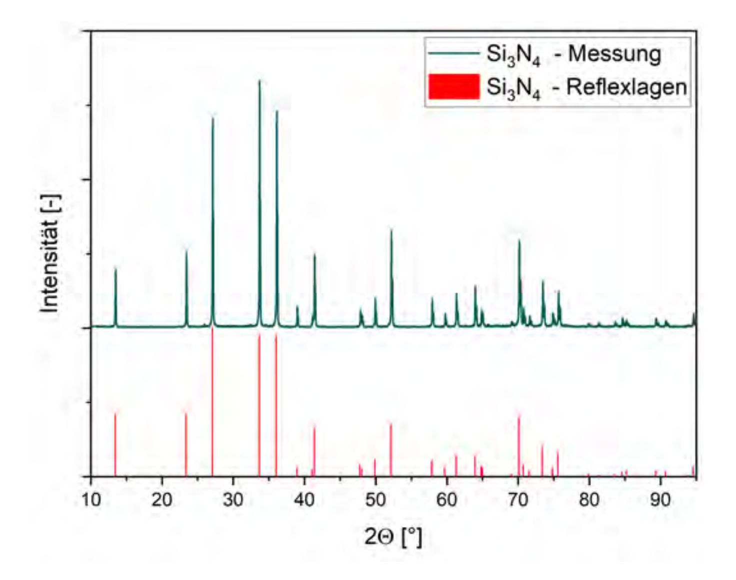


Abbildung 28: Diffraktogramm einer Siliziumnitridkeramik
Vergleich der Messung mit Reflexlagen nach PDF 00-029-1132

Bei den Kompositen lassen sich neben den Reflexen für Siliziumnitrid, wie zu erwarten, die Reflexe von Siliziumkarbid beobachten. Auch hierbei hat eine vollständige Umwandlung in β-Siliziumnitrid stattgefunden und es lässt sich Siliziumkarbid mit einer hexagonalen Struktur (PDF 01-073-1663, International Centre for Diffraction Data) nachweisen.

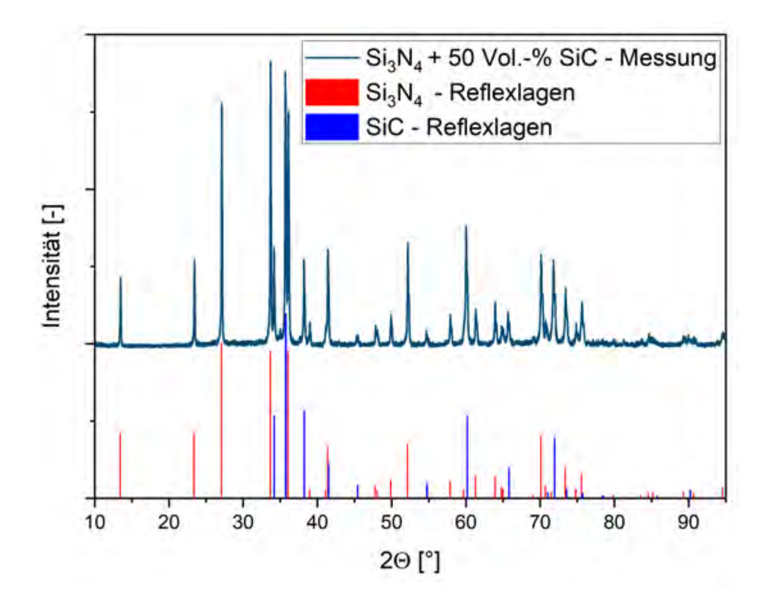


Abbildung 29: Diffraktogramm eines Siliziumnitrid-/Siliziumkarbidkomposites mit 50 Vol.-% SiC. Vergleich der Messung mit Reflexlagen nach PDF 00-029-1132 und PDF 01-073-1663

Die Verdichtung der Probe erfolgt über Diffusionsprozesse, durch die es zu einer Auflösung von α-Siliziumnitridkörnern und der Ausbildung einer Mikrostruktur mit stängelförmigen β-Siliziumnitridkörnern kommt. Die Ergebnisse der Mikrostrukturcharakterisierung wird im folgenden Kapitel beschrieben.

4.1.5 Mikrostruktur

Die Mikrostrukturuntersuchung erfolgt mit dem Rasterelektronenmikroskop. Um eine Unterscheidung zwischen den Si_3N_4- und SiC-Körnern zu ermöglichen, werden die polierten Schliffe einem Plasmaätzprozess unterzogen. Hierbei werden die Siliziumnitridkörner im Gegensatz zu der Glasphase und den Siliziumkarbidkörnern vermehrt abgetragen, was in einem Höhenrelief der Probenoberfläche resultiert. Damit ist eine deutliche Unterscheidung der

einzelnen Phasen möglich. Exemplarische REM-Aufnahmen der Mikrostruktur sind in Abbildung 30 dargestellt. Bei den dunkleren Flächen handelt es sich um Siliziumnitridkörner, bei den helleren, erhabenen Körnern um Siliziumkarbid. Die Glasphase befindet sich als dünner Film zwischen den einzelnen Körnern sowie an den Tripelpunkten.

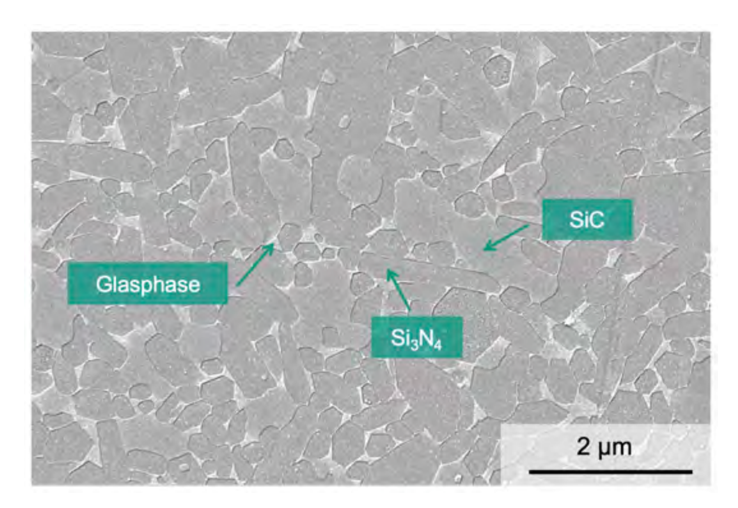


Abbildung 30: REM-Aufnahme eines Komposites mit 10 Vol.-% SiC mit Kennzeichnung der einzelnen Phasen

Die REM-Aufnahmen bestätigen die archimedischen Dichtemessungen, bei denen relative Dichten größer als 99,6 % ermittelt wurden. Darüber hinaus ist erkennbar, dass die Siliziumkarbidkörner homogen in der Mikrostruktur verteilt vorliegen.

Die Untersuchung der Kornmorphologie der Siliziumnitridphase erfolgt mit der in Kapitel 3.2.3 beschriebenen, stereologischen Rekonstruktion der Mikrostruktur auf der Basis von REM-Aufnahmen. Aufgrund der Ergebnisse lassen sich Konturplots erstellen, bei denen die Kornlängen über den Streckungsgrad aufgetragen sind. Die Darstellung erfolgt hierbei in Anlehnung an die Arbeiten von Fünfschilling [116]. Der Streckungsgrad ist der Quotient aus Kornlänge und Korndurchmesser. Die Häufigkeiten der einzelnen

Kornmorphologien sind in farblich gekennzeichneten Klassen unterteilt. Es ist zu beachten, dass für geringere Häufigkeiten eine feinere Unterteilung vorliegt.

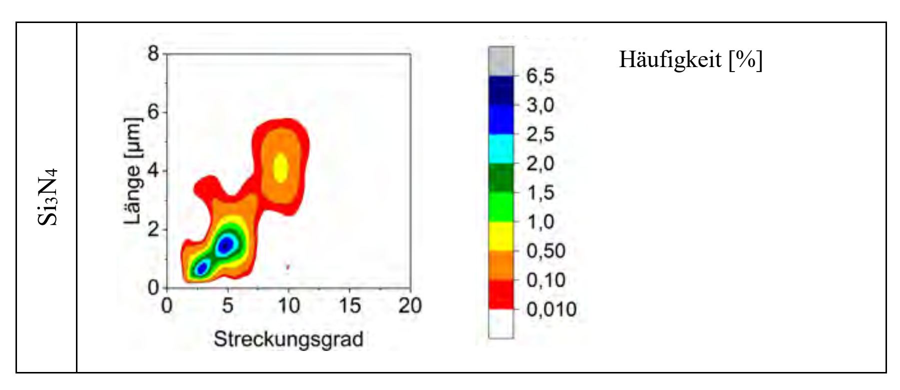


Abbildung 31: Konturplot der stereologischen Rekonstruktion der reinen Siliziumnitridkeramik

Bei der Betrachtung des Konturplots für die reine Siliziumnitridkeramik, Abbildung 31, wird deutlich, dass Körner mit einer Länge von bis zu 6 µm Streckungsgrade von bis zu 12 aufweisen. Darüber hinaus zeigen sich drei Längen/Streckungsgrad-Verhältnisse mit einer erhöhten Wahrscheinlichkeit. Bei einem Streckungsgrad von 3 und einer Kornlänge von ca. 0,75 µm ergibt sich ein Korndurchmesser von 0,25 µm. Korndurchmesser von 0,3 µm werden bei einem Streckungsgrad von 5 und einer Kornlänge von 1,5 µm ermittelt. Bei dem dritten Hauptpeak mit einem Streckungsgrad von ca. 9 und einer Kornlänge von 4 µm ergibt sich abschließend ein Korndurchmesser von 0,44 µm. Die Untersuchung zeigt damit vergleichbare Werte zu den Ergebnissen von Fünfschilling [116] für eine Siliziumnitridkeramik mit dem gleichen Additivsystem, bestehend aus Aluminiumoxid und Yttriumoxid.

Welchen Einfluss das Siliziumkarbid auf die Ausbildung der Siliziumnitridmikrostruktur hat, erkennt man in den Konturplots für die Kompositmaterialien in Abbildung 32. Hier sind die Häufigkeiten der auftretenden Kornlängen und Streckungsgrade der Siliziumnitridkörner dargestellt. Es wird deutlich, dass bei geringen SiC-Gehalten noch eine breite Verteilung der Streckungsgrade und Kornlängen vorzufinden ist. So zeigt der Konturplot für einen Komposit mit einem SiC-Gehalt von 10 Vol.-% mehrere Hauptpeaks bei einem

Streckungsgradbereich von 2,5 bis 12,5 und Kornlängen von bis zu 6 µm. Für den Hauptpeak mit einer Kornlänge im Bereich von 1 µm und einem Streckungsgrad von ca. 5 ergibt sich damit ein Korndurchmesser von 0,2 µm.

Die Erhöhung des Siliziumkarbidgehaltes auf 20 Vol.-% SiC führt zu einer Abnahme der maximalen Streckungsgrade und der maximalen Kornlängen. Die Mehrzahl der Körner liegt hierbei im Bereich von Kornlängen unter 4 µm und Streckungsgraden kleiner als 12. Der Hauptpeak liegt bei diesem Komposit bei einem Streckungsgrad von ca. 5 und einer Kornlänge im Bereich von 1,25 µm. Daraus ergibt sich ein Korndurchmesser von ca. 0,25 µm.

Für den Siliziumnitrid-/Siliziumkarbidkomposit mit 30 Vol.-% SiC zeigt sich eine weitere Abnahme der Streckungsgrade der Körner. Wobei die Kornlängen kleiner als 4 µm und damit vergleichbar zu denen des Komposites mit 10 Vol.-% SiC sind. Darüber hinaus verschiebt sich der Hauptpeak weiter zu kleineren Streckungsgraden. Dieser liegt nun bei einem Streckungsrad von ca. 2,5 und einer Kornlänge im Bereich von 0,8 µm. Daraus ergeben sich Korndurchmesser von 0,32 µm, wodurch sich der Trend von steigenden Korndurchmessern mit steigendem Siliziumkarbidgehalt weiter fortsetzt.

Die Komposite mit einem Siliziumkarbidgehalt von 40 Vol.-% und 50 Vol.-% verfügen über einen Gesamtadditivgehalt von 10 Ma.-%. Dieser im Vergleich zu den bisher betrachteten Kompositen um 3,5 Ma.-% höhere, Additivgehalt wirkt sich auch auf das Kornwachstum und damit auf die entstehende Mikrostruktur aus. Es werden bei beiden Varianten vergleichbare, maximale Streckungsgrade von 9 erreicht. Unterschiede zeigen sich jedoch in den Kornlängen. So erreicht die 50 Vol.-% SiC Variante Kornlängen von bis zu 5 µm, im Vergleich dazu verfügen die Körner der 40 Vol.-% SiC Variante über eine maximale Kornlänge von 4 µm. Ähnlich verhält es sich mit dem Hauptpeak der Konturplots. Beide liegen bei einem Streckungsgrad von 4. Hierbei verfügt der Komposit mit 40 Vol.-% SiC über ein Kornlänge von 1 µm, was zu einem Korndurchmesser von 0,25 µm führt. Mit der Kornlänge des Hauptpeaks von 1,5 µm bei 50 Vol.-% SiC ergibt sich ein Korndurchmesser von 0,375 µm. Auch hier zeigt sich ein Anstieg des Korndurchmessers mit steigendem Siliziumkarbidgehalt.

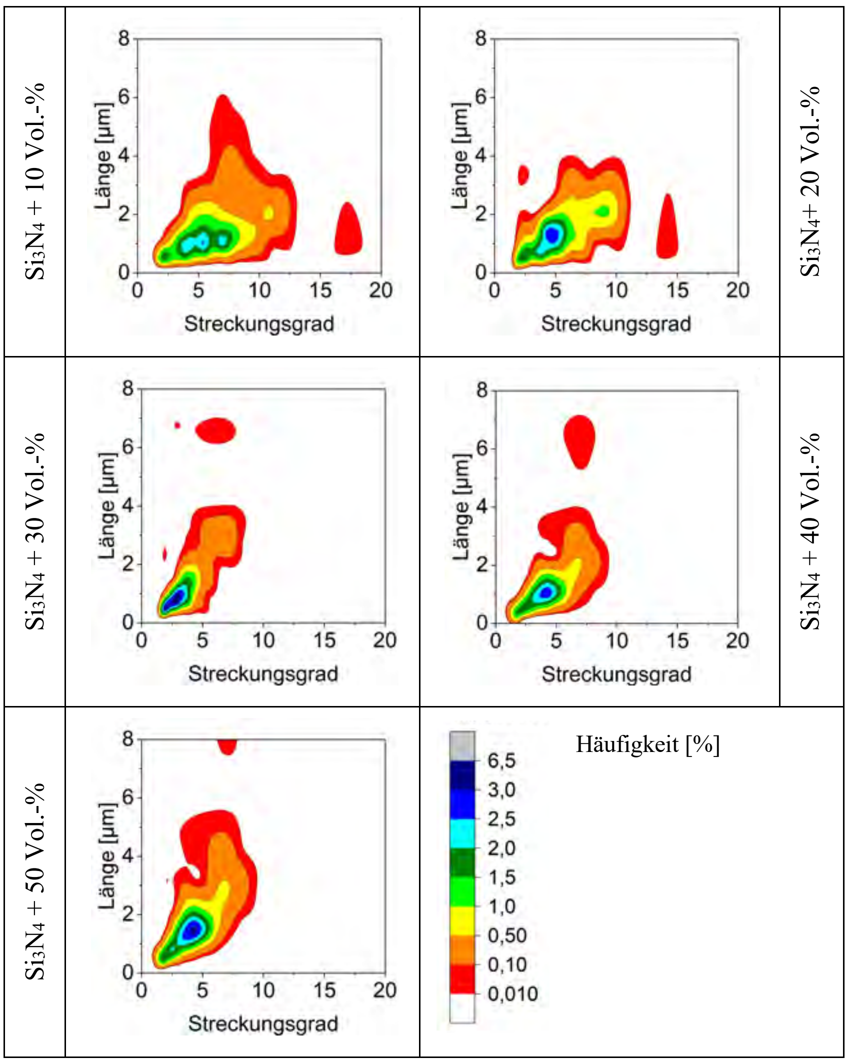


Abbildung 32: Konturplot der stereologischen Rekonstruktion von Siliziumnitrid-/Siliziumkarbidkompositen mit unterschiedlichen SiC Anteilen
Mit steigenden SiC-Anteilen kommt es zu einer Abnahme der Kornlängen und Streckungsgrade.

Neben dem Einfluss des Siliziumkarbidanteils wird auch der Einfluss der Siliziumkarbidpartikelgröße auf die entstehende Siliziumnitridmikrostruktur

untersucht. Die Untersuchung des Einflusses des Siliziumkarbidanteils auf die Mikrostruktur erfolgt mit einem Siliziumkarbidpulver mit einer Oberfläche von 15 m^2/g und einem d_{50} von 0,55 µm. Darüber hinaus wurden Komposite mit einem groben SiC-Pulver (Partikeloberfläche: 5 m^2/g, d_{50}: 2 µm) und einem feinen SiC Pulver (Partikeloberfläche: 25 m^2/g, d_{50}: 0,45 µm) hergestellt und untersucht. Die Konturplots der Komposite mit einem Siliziumkarbidanteil von 20 Vol.-% und einer Siliziumkarbidpartikeloberfläche von 5 m^2/g und 25 m^2/g sind in Abbildung 33 dargestellt.

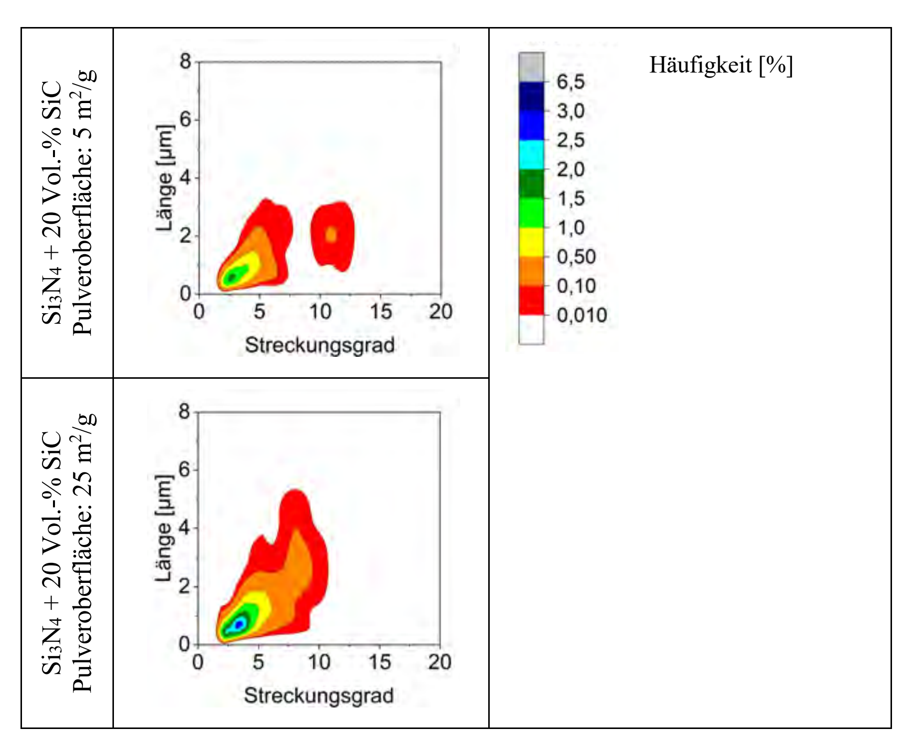


Abbildung 33: Ergebnis der stereologischen Rekonstruktion für Komposite mit 20 Vol.-% SiC und unterschiedlichen SiC-Partikelgrößen

Die Zugabe des groben Siliziumkarbidpulvers mit einer Oberfläche von 5 m^2/g führt zu einer bimodalen Partikelgrößenverteilung mit einem Hauptpeak bei Streckungsgraden von 2,5 und einer Kornlänge von 0,5 µm sowie bei einem Streckungsgrad von 11 und einer Kornlänge von 2,1 µm. Daraus ergeben sich

Korndurchmesser von 0,2 µm sowie 0,19 µm. Die Zugabe von feineren Siliziumkarbidpartikeln führt zu einer monomodalen Siliziumnitridmikrostruktur. Es werden Streckungsgrade bis zu einem Wert von 11 und Kornlängen bis zu 5 µm erreicht. Der Hauptpeak liegt hierbei bei einem Streckungsgrad von 3 und einer Kornlänge von 0,8 µm, woraus ein Korndurchmesser von 0,26 µm resultiert

Es wird deutlich, dass die Siliziumkarbidpartikelgröße einen Einfluss auf die Ausprägung der entstehenden Siliziumnitridmatrix hat. Die Verwendung eines feineren Siliziumkarbidpulvers führt zu einer Zunahme der Siliziumnitridkornlängen und einer Abnahme des maximalen Streckungsgrades. Darüber hinaus kommt es zu einem Anstieg des Korndurchmessers mit sinkender SiC-Partikelgröße.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Zugabe von Siliziumkarbid einen deutlichen Einfluss auf die Siliziumnitridmikrostruktur hat. Hierbei ist nicht nur der Anteil an Siliziumkarbidkörnern, sondern auch die SiC-Partikelgröße ausschlaggebend. Welchen Einfluss dies auf die mechanischen Eigenschaften der Kompositwerkstoffe hat, wird in den kommenden Kapiteln dargestellt.

4.2 Mechanische Eigenschaften

In den folgenden Kapiteln werden die Ergebnisse der mechanischen Charakterisierung dargestellt. Neben den Materialeigenschaften der reinen Siliziumnitridkeramik, wird auch der Einfluss des Siliziumkarbides auf die Eigenschaften der Kompositwerkstoffe untersucht.

4.2.1 Elastizitätsmodul

Die Bestimmung des E-Moduls erfolgt mit dem in Kapitel 3.3.1 beschriebenen Impulsanregungsverfahren. Die Ergebnisse der Messungen, in Abhängigkeit des SiC-Gehaltes, sind in Abbildung 34 dargestellt. Neben den Ergebnissen von Siliziumnitrid-/Siliziumkarbidkompositen mit einem Additivgehalt von 6,5 Ma.-% und 10 Ma.-% ist das Ergebnis von reinem Siliziumkarbid

abgebildet. Für die Untersuchung wurde aus dem kommerziellen, pressfertigen SiC-Pulver Starceram SQ (H.C. Starck, Deutschland) eine dichte Probe hergestellt. Diese wurde mit den beschriebenen Parametern uniaxial und kaltisostatisch gepresst. Das Sintern erfolgte bei 2150 °C.

Der E-Modul des reinen Siliziumnitrides mit einem Additivgehalt von 6,5 Ma.-% liegt bei 302,5 GPa und zeigt damit den geringsten Wert für die Werkstoffe mit diesem Additivgehalt. Mit zunehmendem Siliziumkarbidanteil steigt der E-Modul proportional zum SiC-Gehalt an und liegt zwischen den Werten des reinen Siliziumnitrides und reinen Siliziumkarbides, welches einen E-Modul von 410,9 GPa aufweist [117,118]. Die Komposite mit Siliziumkarbidgehalten von 40 Vol.-% und 50 Vol.-% zeigen den gleichen Trend. Die Werte befinden sich jedoch auf einem niedrigeren Niveau.

Die Ursache hierfür ist der für das Sintern der Komposite mit diesem Siliziumkarbidgehalt benötigte, erhöhte Additivgehalt von 10 Ma.-%. Für den Nachweis wurden mit diesem erhöhten Additivgehalt eine reine Siliziumnitridkeramik sowie ein Komposit mit 30 Vol.-% SiC hergestellt. Diese weisen, im Vergleich zu den Proben mit einem Additivgehalt von 6,5 Ma.-%, geringere E-Modulwerte auf. Eine Erhöhung des Additivgehaltes führt somit zu einer Abnahme der E-Modulwerte.

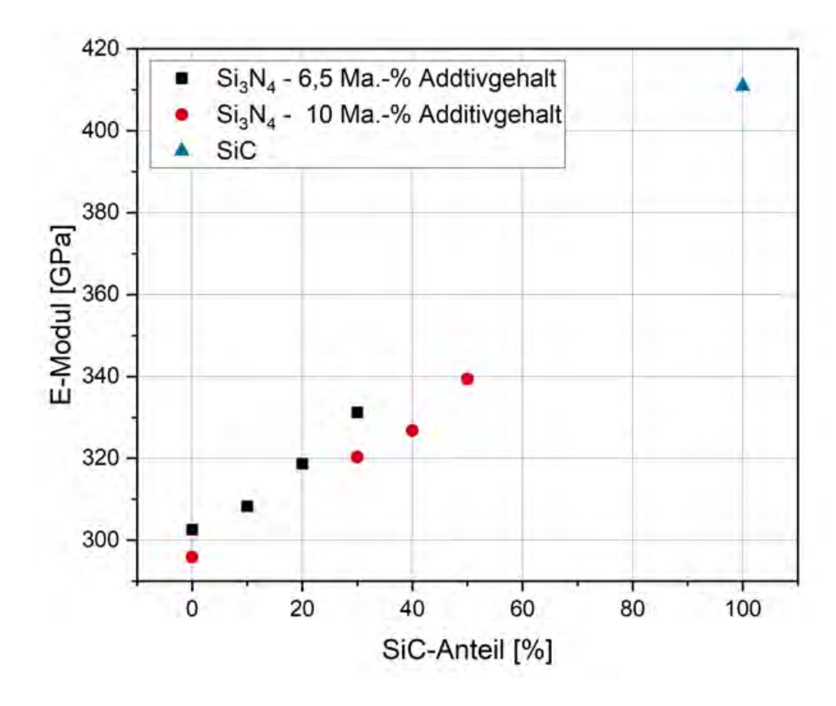


Abbildung 34: Darstellung der E-Modulwerte in Abhängigkeit des Siliziumkarbidgehaltes

4.2.2 Härte und Bruchzähigkeit nach der Indentermethode

Die Bestimmung der Härte erfolgt nach Vickers. Die Ergebnisse der Härteuntersuchung für Prüflasten von 5 kp und 10 kp sind in

Abbildung 35 in Abhängigkeit des Siliziumkarbidanteils dargestellt.

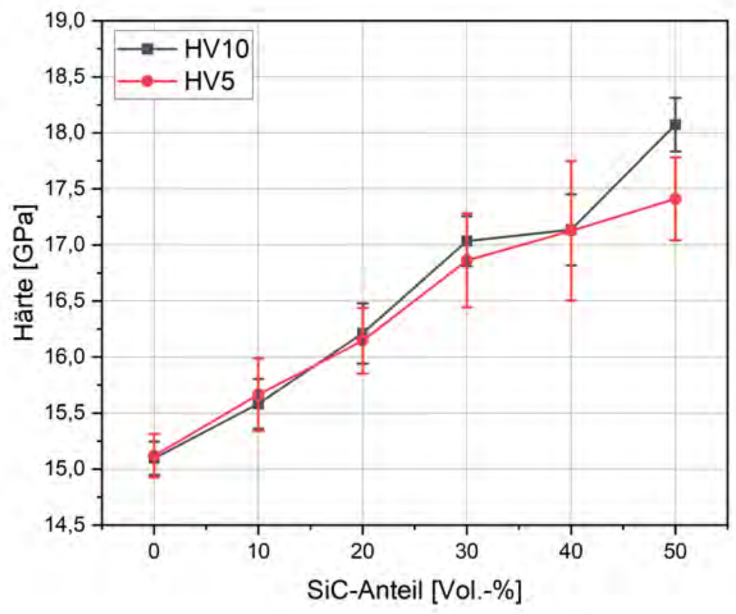


Abbildung 35: Vickershärte in Abhängigkeit des Siliziumkarbidanteils für Prüflasten von 5 kp und 10 kp

Die gemessenen Vickershärten steigen proportional zum Siliziumkarbidanteil an. Bis auf die Probe mit einem Siliziumkarbidgehalt von 50 Vol.-% liegt eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den Werten für beide Prüflasten vor. Mit steigendem Siliziumkarbidgehalt wird es bei einer Prüflast von 5 kp zunehmend schwieriger, die Diagonalen der Indentereindrücke zu vermessen, was zu einer größeren Streuung und Abweichung der Messwerte führt.

Neben der Härte lässt sich anhand von Vickerseindrücken die Bruchzähigkeit bestimmen. Dies erfolgt durch die Auswertung der Risse, die sich während des Härtetestes, ausgehend von den Indentereindrücken, bilden. Das Vorgehen und die angewendeten Formeln sind in Kapitel 3.3.4.1 beschrieben. Aufgrund des a/c-Verhältnisses ist von Palmqvist-Rissen auszugehen, weshalb die Auswertung nach Niihara für diese Rissform gewählt wird [108]. Neben diesen Ergebnissen sind in Abbildung 36 Bruchzähigkeitswerte mit einer Auswertung nach Anstis für HV5 und HV10 abgebildet.

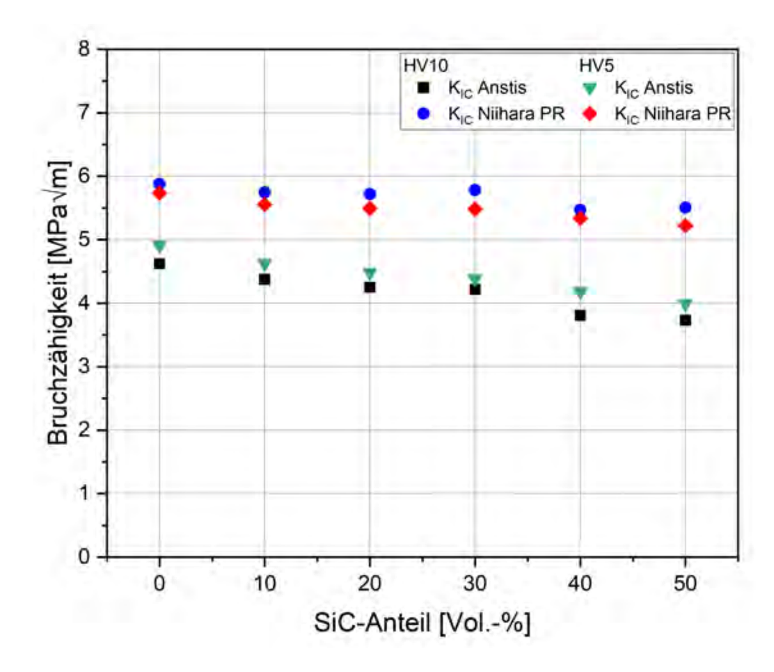


Abbildung 36: Gegenüberstellung der Bruchzähigkeitswerte, bestimmt mit der ICL-Methode in Abhängigkeit des Siliziumkarbidanteils nach Anstis und Niihara für HV5 und HV10

Die Ergebnisse zeigen für die unterschiedlichen Prüflasten nur geringe Variationen. Deutliche Unterschiede gibt es jedoch zwischen den verschiedenen Auswertemethoden nach Niihara und Anstis, wobei eine Auswertung nach Anstis geringere Bruchzähigkeitswerte liefert.

Bei der Betrachtung der Bruchzähigkeitswerte lässt sich ein Einfluss des Siliziumkarbidanteils beobachten. Hier zeigen die untersuchten Komposite mit zunehmendem SiC-Anteil einen Abfall der K_{IC}-Werte. Für die Auswertung nach Niihara und einer Prüflast von 10 kp ergeben sich Werte im Bereich von 5,88 MPa√m für reines Siliziumnitrid und 5,5 MPa√m für einen Kompositen mit 50 Vol.-% SiC. Im Vergleich dazu ergeben sich für Anstis Werte von 4,62 MPa√m für reines Siliziumnitrid und bis zu 3,73 MPa√m bei einem Siliziumkarbidgehalt von 50 Vol.-%.

Die Unterschiede zwischen den resultierenden Werten verdeutlicht, dass sich mit Hilfe der ICL-Methode nur qualitative Aussagen treffen lassen. Die Bestimmung der exakten Bruchzähigkeitswerte erfolgt aus diesem Grund mit der SEVNB- bzw. der DCDC-Methode deren Ergebnisse in den folgenden Kapiteln dargestellt werden.

4.2.3 R-Kurvenverhalten

Die Darstellung der Ergebnisse der R-Kurvenbestimmung erfolgt anhand von zwei unterschiedlichen Messmethoden. Die SEVNB-Methode ermöglicht eine Aussage über das R-Kurvenverhalten für geringe Rissverlängerungen. Demgegenüber ermöglicht die DCDC-Methode durch ihren Messaufbau eine Aussage über das R-Kurvenverhalten bei großen Risslängen. Auf Basis dieser Ergebnisse ist darüber hinaus eine quantitative Bestimmung der Bruchzähigkeitswerte möglich.

4.2.3.1 SEVNB-Methode

Die SEVNB-Methode (single-edge-V-notched-beam) ermöglicht eine Bestimmung der Bruchzähigkeit anhand von gekerbten 4-Punkt-Biegeproben. Des Weiteren lässt sich damit das R-Kurvenverhalten der Werkstoffe untersuchen. Hierfür werden in dem 4-Punkt-Biegeauflager zusätzliche Wegaufnehmer angebracht. Eine schematische Darstellung des Messaufbaus ist in Kapitel 3.3.4.2 dargestellt. Mithilfe der zusätzlichen Informationen der Wegaufnehmer lässt sich durch die Anwendung der Compliance-Methode die R-Kurve bestimmen [68]. Die Ergebnisse der Untersuchung sind in Abbildung 37 dargestellt [117].

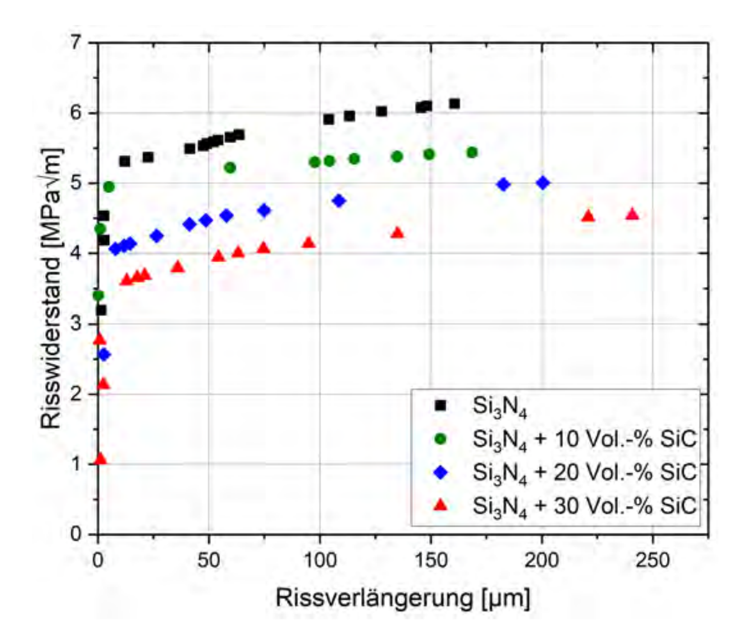


Abbildung 37: Darstellung der anhand der SEVNB-Methode ermittelten R-Kurven für Siliziumnitrid und Komposite mit unterschiedlichen SiC-Anteilen Der Risswiderstand nimmt mit steigendem SiC-Anteil ab.

Bei allen untersuchten Varianten lässt sich ein deutlicher Anstieg des Risswiderstandes in Abhängigkeit der Rissverlängerung, d.h. ein R-Kurvenverhalten feststellen. Den höchsten Risswiderstand zeigt dabei die Siliziumnitridkeramik, die bis auf einen Wert von 6,13 MPa√m ansteigt. Dieser Wert wird bei einer Rissverlängerung von 160 µm erreicht. Die R-Kurven der Kompositwerkstoffe liegen unterhalb der des Siliziumnitrides, wobei es mit steigendem Siliziumkarbidanteil zu einer Abnahme des Risswiderstandes kommt. So liegt der maximale Wert für einen Komposit mit 10 Vol.-% bei 5,43 MPa√m bei einer Risslänge von 168 µm. Der Plateauwert der Bruchzähigkeit wird in diesem Fall nicht erreicht, wodurch von einem weiteren Anstieg bei größeren Rissverlängerungen auszugehen ist. Die Komposite mit 20 Vol.-% SiC und 30 Vol.-% SiC zeigen wiederum geringere Bruchzähigkeiten. Diese weisen Maximalwerte von 5,24 MPa√m sowie 5,0 MPa√m auf. Um das R-Kurvenverhalten und die Plateauwerte der Komposite auch mit höheren SiC-Gehalten bei größeren Rissverlängerungen charakterisieren zu können, wurden

Untersuchungen mit der DCDC-Methode vorgenommen, deren Ergebnisse im folgenden Kapitel 4.2.3.2 dargestellt sind.

Neben dem Siliziumkarbidgehalt wurde, wie beschrieben, die SiC-Partikelgröße variiert. Die Ergebnisse dieser SEVNB-Untersuchung finden sich in Abbildung 38. Neben der Variante mit einer SiC-Partikeloberfläche von 15 m^2/g sind hier die Ergebnisse von Proben mit einer Oberfläche von 5 m^2/g und 25 m^2/g abgebildet.

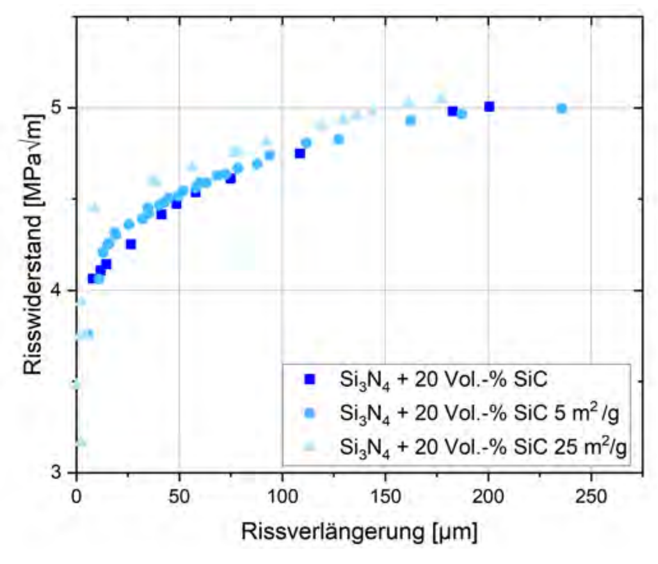


Abbildung 38: R-Kurven für Komposite mit unterschiedlichen SiC-Partikelgrößen, ermittelt mit der SEVNB-Methode

Es lässt sich vor allem ein Unterschied in dem Anstieg der R-Kurven beobachten. Hierbei zeigt der Komposit mit dem Siliziumkarbidpulver mit einer Oberfläche von 25 m^2/g den stärksten Anstieg bei geringen Risslängen, was im Allgemeinen zu einer R-Kurve mit etwas höheren Risswiderstandswerten führt. Auch bei der Standardvariante mit 15 m^2/g und dem Komposit mit 5 m^2/g lässt sich ein Unterschied im Anstieg der R-Kurve feststellen, obwohl hier der Unterschied nicht so ausgeprägt ist.

4.2.3.2 DCDC-Methode

Die DCDC-Methode ermöglicht es, nach einem spontanen Initialriss einen stabilen Riss kontrolliert durch die stabförmige Probe zu treiben und in situ den Rissfortschritt in Abhängigkeit von der anliegenden Kraft zu messen.

Aus dem Rissfortschritt und der an der Probe anliegenden Kraft lässt sich mithilfe numerischer Auswertemethoden das R-Kurvenverhalten untersuchen. Die verschiedenen dabei zur Anwendung kommenden Auswerteformeln sind in Kapitel 3.3.4.3 zufinden. Die resultierenden R-Kurven einer Siliziumnitridkeramik werden in Abbildung 39 gegenübergestellt. Es zeigt sich, dass es bei einer Anwendung der Formeln nach He et al. (3-18), Fett et al. (3-19) und Pallares et al. (3-20) erst zu einem R-Kurventypischen Anstieg des Risswiderstandes kommt. Bei Rissverlängerungen > 500 µm zeigt sich jedoch ein deutlicher Abfall der Kurven. Dies ist nicht plausibel, weshalb eine Korrektur der Formeln nach He et al. und Pallares et al. vorgenommen werden muss. Hierfür wird ein Geometriefaktor $C \cong 1 - 1{,}37\,\nu$ eingeführt, durch den der Einfluss der Querkontraktionszahl berücksichtigt wird. Das Vorgehen zur Bestimmung von C ist in [114] dargestellt. Mit diesem Geometriefaktor ergeben sich die Formeln (3-21) bzw. (3-22). Die resultierenden, korrigierten R-Kurven zeigen keinen Abfall der Bruchzähigkeiten und widerspiegeln damit das zu erwartende Werkstoffverhalten. Die korrigierte Formel nach Pallares et al. resultiert im Bereich von kurzen Rissverlängerungen in zu hohen Werten. Aus diesem Grund wird für die weiteren Untersuchungen die korrigierte Formel nach He et al. angewendet, diese zeigt die beste Übereinstimmung mit dem zu erwartenden Werkstoffverhalten [114,118,119].

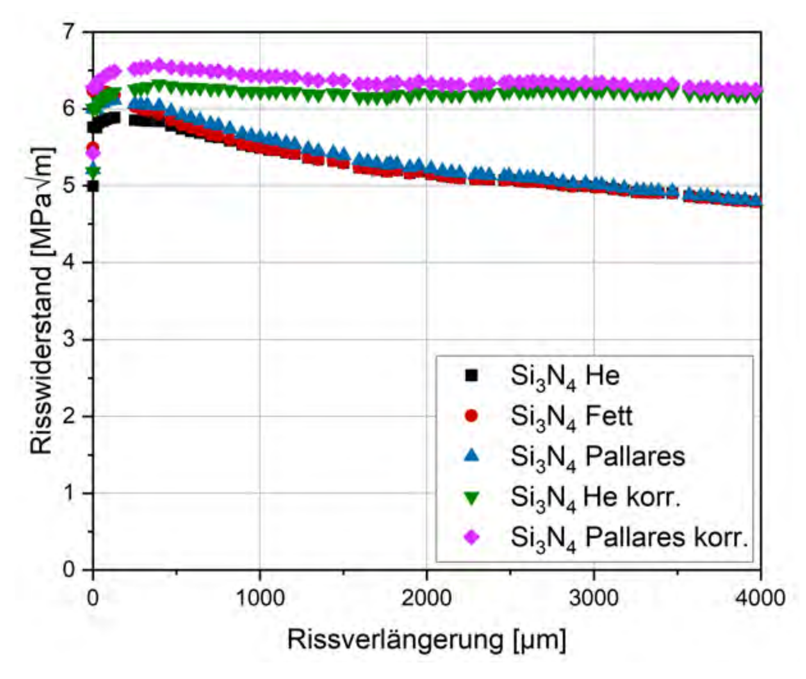


Abbildung 39: Gegenüberstellung der resultierenden R-Kurven für Siliziumnitrid bei Anwendung von Geometriefunktionen mit und ohne Korrektur

In Abbildung 40 sind die Bruchzähigkeiten verschiedener Kompositkeramiken im Vergleich zur Risslänge dargestellt. Für die Auswertung findet hierbei die in Kapitel 3.3.4.3 beschriebene modifizierte Formel (3-21) nach He et al. Anwendung. Auch die mittels der DCDC-Methode bestimmten R-Kurven zeigen einen Anstieg der Bruchzähigkeiten mit zunehmender Rissverlängerung. Siliziumnitrid verfügt dabei über die höchste Bruchzähigkeit mit einem Plateauwert von 6,2 MPa√m. Mit steigendem Siliziumkarbidgehalt bei den Kompositen kommt es zu einem Abfall der Plateauwerte der R-Kurven. Die Kurven verlaufen dabei parallel mit Plateauwerten von 5,7 MPa√m für einen SiC-Gehalt von 10 Vol.-%, 5,2 MPa√m bei 20 Vol.-% SiC und 4,7 MPa√m für einen Kompositen mit 30 Vol.-% SiC.

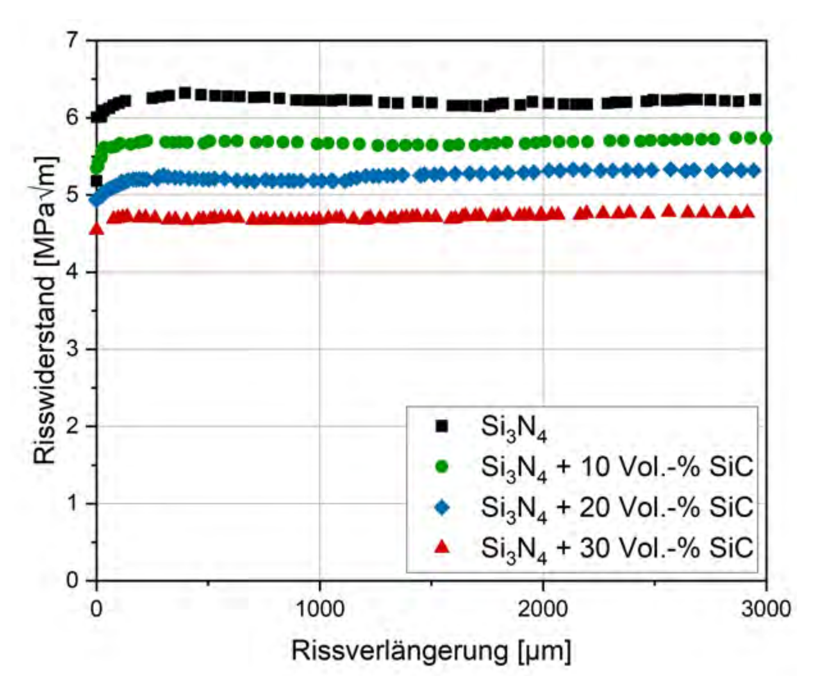


Abbildung 40: Darstellung der mittels der DCDC-Methode ermittelten R-Kurven für Siliziumnitrid und Komposite mit SiC-Anteilen von bis zu 30 Vol.-%
Mit steigendem SiC-Gehalt geht eine Abnahme des Risswiderstandes einher.

Allgemein lässt sich hierbei der Trend beobachten, dass die Komposite bei gleichem Additivanteil mit zunehmenden Siliziumkarbidanteil geringere Bruchzähigkeiten aufweisen.

Auch bei den Kompositwerkstoffen mit einem Siliziumkarbidanteil von 40 Vol.-% und 50 Vol.-% lässt sich dieser Zusammenhang feststellen, wobei die Plateauwerte mit 5,0 MPa√m sowie 4,7 MPa√m zwischen denen der Komposite mit 20 Vol.-% und 30 Vol.-% SiC liegen. Dabei ist zu beachten, dass die Keramiken mit 40 Vol.-% und 50 Vol.-% SiC über einen erhöhten Additivgehalt von 10 Ma.-% verfügen. In Abbildung 41 sind die ermittelten R-Kurven denen der Werkstoffe mit einem Additivanteil von 6,5 Ma.-% gegenübergestellt.

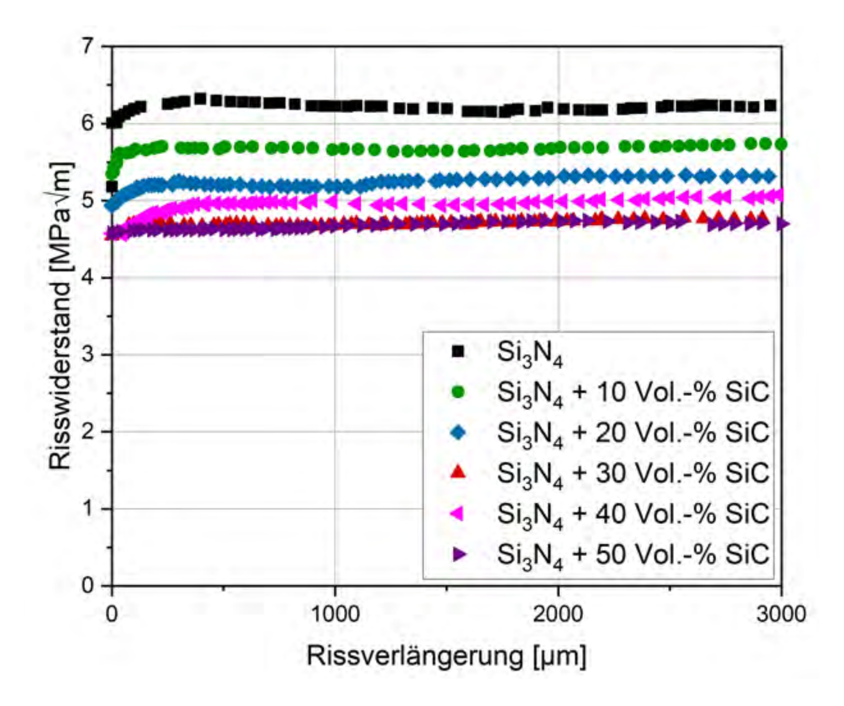


Abbildung 41: Darstellung mittels der DCDC-Methode bestimmten R-Kurven für Siliziumnitrid und Komposite mit SiC-Anteilen von bis zu 50 Vol.-%

Die resultierenden Bruchzähigkeiten, die aus den Plateauwerten der R-Kurven ermittelt wurden, sind in Tabelle 8 dargestellt.

Tabelle 8: Plateauwerte der Bruchzähigkeiten, die über die DCDC-Methode ermittelt wurden

	Bruchzähigkeit [MPa√m]
Si_3N_4	6,2
Si_3N_4 + 10 Vol.-% SiC	5,7
Si_3N_4 + 20 Vol.-% SiC	5,2
Si_3N_4 + 30 Vol.-% SiC	4,7
Si_3N_4 + 40 Vol.-% SiC	5,0
Si_3N_4 + 50 Vol.-% SiC	4,7

Neben den Siliziumkarbidanteilen wurde die Siliziumkarbidpartikelgröße variiert. Die resultierenden R-Kurven für Komposite mit 20 Vol.-% und variierenden SiC-Partikeloberflächen sind in Abbildung 42 dargestellt. Es zeigen sich nur geringe Unterschiede zwischen den R-Kurven. Der Komposit mit dem feinsten Siliziumkarbidpulver (Partikeloberfläche: 25 m^2/g) verfügt dabei über die höchsten Bruchzähigkeitswerte. Der Komposit mit der Standard-SiC-Partikelgröße (Partikeloberfläche: 15 m^2/g) zeigt bis zu Rissverlängerungen von 1000 µm noch gering höhere Werte, stimmt jedoch ab dieser Rissverlängerung mit den Werten des Komposites mit dem gröberen SiC-Pulver (Partikeloberfläche: 5 m^2/g) überein. Dabei ist zu beachten, dass die Auswertemethoden erst ab einer Rissverlängerung von $a > 2\ R$ Gültigkeit besitzen. Aus dem Bohrungsdurchmesser von 1 mm ergibt sich daraus eine Gültigkeit ab 1000 µm. Die auf Basis dieser Ergebnisse ermittelten Bruchzähigkeitswerte bei einer Rissverlängerung von 2000 µm sind in **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** dargestellt.

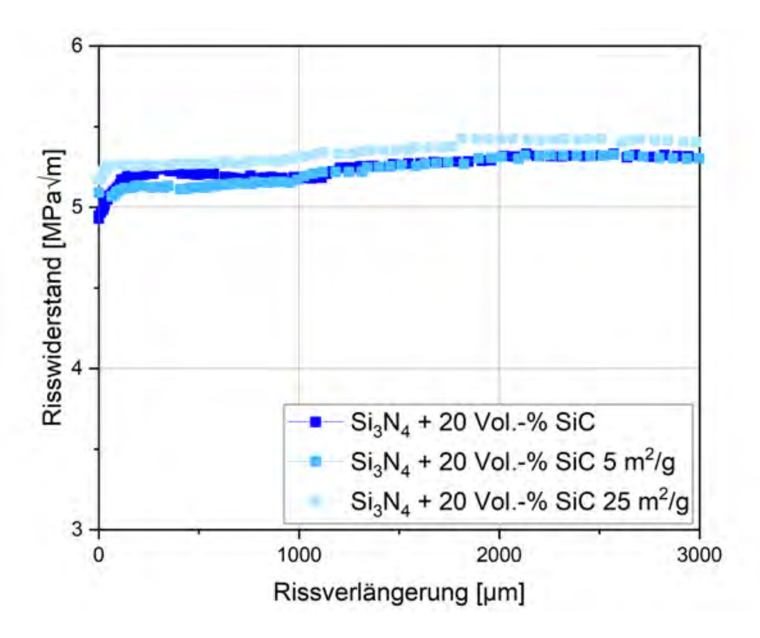


Abbildung 42: Darstellung der über die DCDC-Methode ermittelten R-Kurven für Silizium-nitrid und Komposite mit unterschiedlichen SiC-Pulveroberflächen

Tabelle 9: Gegenüberstellung der Bruchzähigkeiten für Komposite mit unterschiedlichen SiC-Partikeloberflächen, welche mittels der DCDC-Methode ermittelt wurden

	Bruchzähigkeit [MPa√m]
Si_3N_4 + 20 Vol.-% SiC SiC-Partikeloberfläche: 5 m^2/g	5,3
Si_3N_4 + 20 Vol.-% SiC SiC-Partikeloberfläche: 15 m^2/g	5,2
Si_3N_4 + 20 Vol.-% SiC SiC-Partikeloberfläche: 25 m^2/g	5,4

4.2.3.3 DCDC-Messung unter schwellender Belastung

Bei der DCDC-Messung unter schwellender Belastung erfolgt die Untersuchung des Rissfortschrittes bei einer wechselnden Druckbeanspruchung. Die DCDC-Probe wird zyklisch belastet und der Rissfortschritt nach gewissen Zyklenzahlen untersucht. Die Bestimmung des Risswiderstandes erfolgt mit der in Kapitel 3.3.4.3 dargestellten modifizierten Auswerteformel (3-21), basierend auf der Formel von He et al.

Nach wiederholtem Be- und Entlasten der Probe ist eine Zunahme der Risslänge zu beobachten. Dies resultiert in einer Abnahme der ermittelten Bruchzähigkeit mit steigender Rissverlängerung. In Abbildung 43 sind die Risswiderstandskurven für eine Siliziumnitridkeramik bei einer kontinuierlichen Lasterhöhung sowie unter einer schwellenden Belastung gegenübergestellt. Es ist zu beachten, dass für den Test unter schwellender Belastung nach dem Initialriss eine kontinuierliche Lasterhöhung gewählt wird, damit sich der Riss vollständig ausbilden kann. In diesem Stadium liegt eine gute Übereinstimmung zwischen beiden Kurven vor. Ab dem Moment der vollständigen Rissausbildung und dem damit verbundenen Erreichen des Plateauwertes wird das Lastniveau nicht mehr erhöht, sondern die Kraft zwischen dem vorliegenden Niveau und 200 N variiert. Im vorliegenden Fall wird eine vollständige Rissausbildung bei einer Rissverlängerung von 487,7 µm sowie einer Last von 11000 N erreicht. Somit erfolgt die anschließende wechselnde Druckbelastung zwischen 200 N und 11000 N. Der Wechsel von einer kontinuierlichen Lasterhöhung und der schwellenden Belastung ist in der R-Kurve deutlich zu erkennen, da es ab diesem Moment zu einem Abfall der Bruchzähigkeit mit steigendem Rissfortschritt kommt.

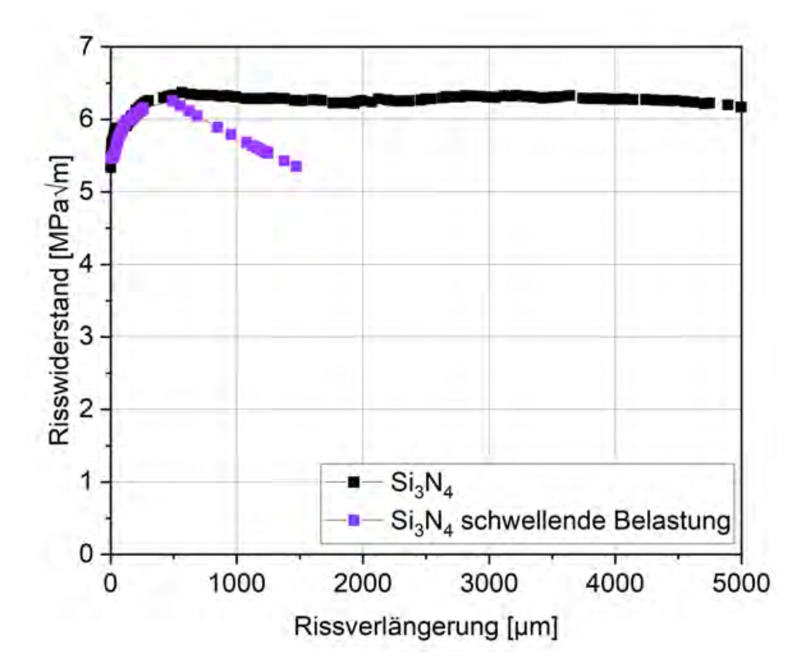


Abbildung 43: Risswiderstandskurve für eine Si_3N_4-Probe bei kontinuierlicher Lasterhöhung sowie unter schwellender Belastung
Durch die schwellende Belastung kommt es zu einer Abnahme des Risswiderstandes.

Dabei nimmt die Zunahme der Rissverlängerung mit steigenden Zyklenzahlen signifikant ab. In Abbildung 44 sind exemplarische Bruchzähigkeitsverläufe in Abhängigkeit der Zyklenzahl dargestellt. Hier sind die resultierenden Kurven des reinen Siliziumnitrides und eines Komposites mit einem SiC-Gehalt von 20 Vol.-% gegenübergestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass es bei geringen Zyklenzahlen zu einer deutlichen Abnahme der Bruchzähigkeit kommt. Mit steigenden Zyklenzahlen nimmt dieser Effekt immer weiter ab und die Kurve nähert sich einem minimalen Risswiderstandswert an.

Neben Proben mit reinem Siliziumnitrid wurden auch die Siliziumnitrid-/Silziumkarbidkomposite mit dieser Methode untersucht. Die Kompositwerkstoffe zeigen ein zum Siliziumnitrid vergleichbares Verhalten. Wie in Kapitel 4.2.3.2 dargestellt, verfügen sie jedoch über ein geringeres Bruchzähigkeitsniveau.

Aufgrund der Unterschiede in den Plateauwerten liegen die Kurven für die Komposite unterhalb der des reinen Siliziumnitrides.

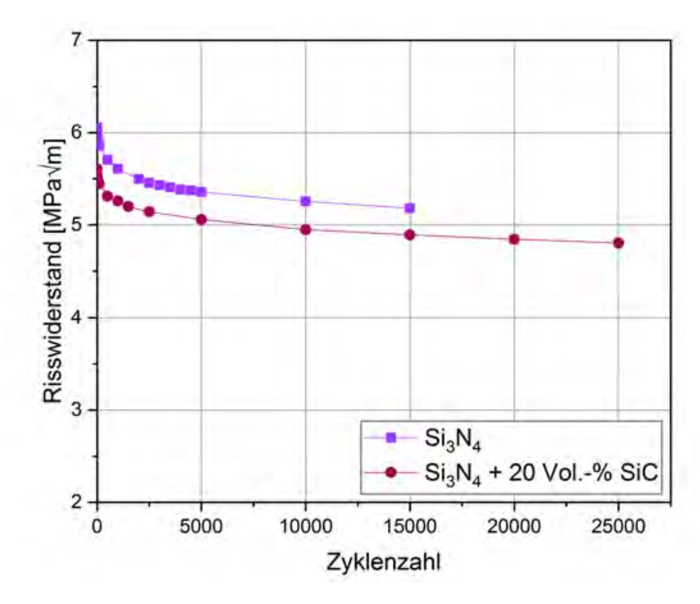


Abbildung 44: Risswiderstandsentwicklung in Abhängigkeit der Zyklenzahl bei schwellender Belastung
Die Reduktion des Risswiderstandes nimmt mit steigender Zyklenzahl ab.

4.2.4 Untersuchung der Rissausbreitung

Anhand der DCDC-Proben ist es möglich das Risswachstum in Bezug auf die Mikrostruktur zu analysieren. Hierfür werden die DCDC-Proben nach dem Versuch im Rasterelektronenmikroskop untersucht. In Abbildung 45 ist ein exemplarisches REM-Bild eines Komposites mit 20 Vol.-% SiC abgebildet. Die hellen Bereiche stellen das Siliziumkarbid und die dunklen Bereiche das Siliziumnitrid dar. Bei der Betrachtung des Risses in der Mitte zeigt sich, dass dieser zwar teilweise durch die Siliziumnitridkörner verläuft, die Siliziumkarbidkörner jedoch nicht geschnitten werden. Der Riss verläuft zu großen Teilen

in der Grenzfläche zwischen den einzelnen Körnern. Dabei lässt sich eine Ablenkung des Risses beobachten.

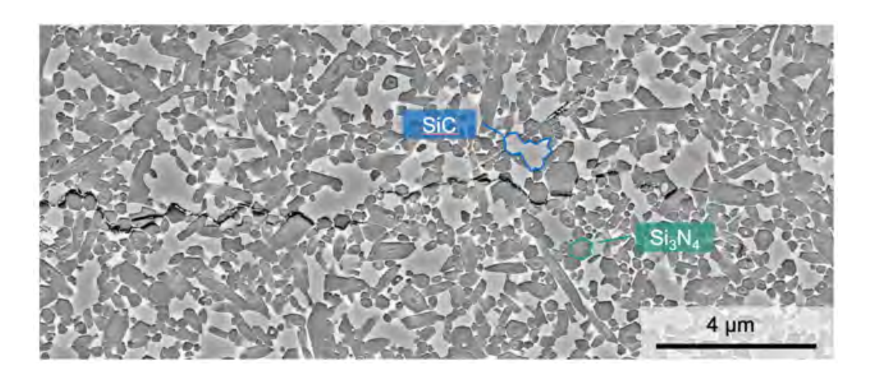


Abbildung 45: REM-Bild des Rissverlaufes einer DCDC-Probe eines Komposites mit 20 Vol.-% SiC nach dem Versuch
Die SiC-Körner werden nicht geschnitten, sondern umgangen.

Um die Ablenkung des Risses in Abhängigkeit des Siliziumkarbidgehaltes quantifizieren zu können, wurde der Rissverlauf auf einer Länge von 500 µm, ausgehend von der Rissspitze, analysiert. Dies erfolgt mit dem in Kapitel 3.3.5 dargestellten Prozess.

Daraus resultieren die in Abbildung 46 dargestellten Diagramme. Hier sind die Ergebnisse des reinen Siliziumnitrides denen der Komposite mit SiC-Gehalten von 20 Vol.-%, 30 Vol.-% und 50 Vol.-% SiC gegenübergestellt. Die Diagramme zeigen die Abweichung des durch die Rissauswertung ermittelten Rissverlaufs von der Mittelachse. Die Datenpunkte wurden anhand ihrer Abweichung in Klassen eingeteilt und graphisch dargestellt. Darüber hinaus wurde die Normalverteilung aus den Daten ermittelt und in das Diagramm eingefügt.

Es ist zu erkennen, dass der sich durch das Siliziumnitrid bewegende Riss über eine Rissablenkung von bis zu 1,75 µm verfügt. Vergleicht man dies nun mit den Ergebnissen der Komposite mit 20 Vol.-% und 30 Vol.-% SiC, zeigt sich, dass die Zugabe von Siliziumkarbid zu geringeren Rissablenkungen führt. So

verfügt der Komposit mit 20 Vol.-% SiC über eine maximale Rissablenkung von 1,5 µm und bei 30 Vol.-% SiC von über 1 µm.

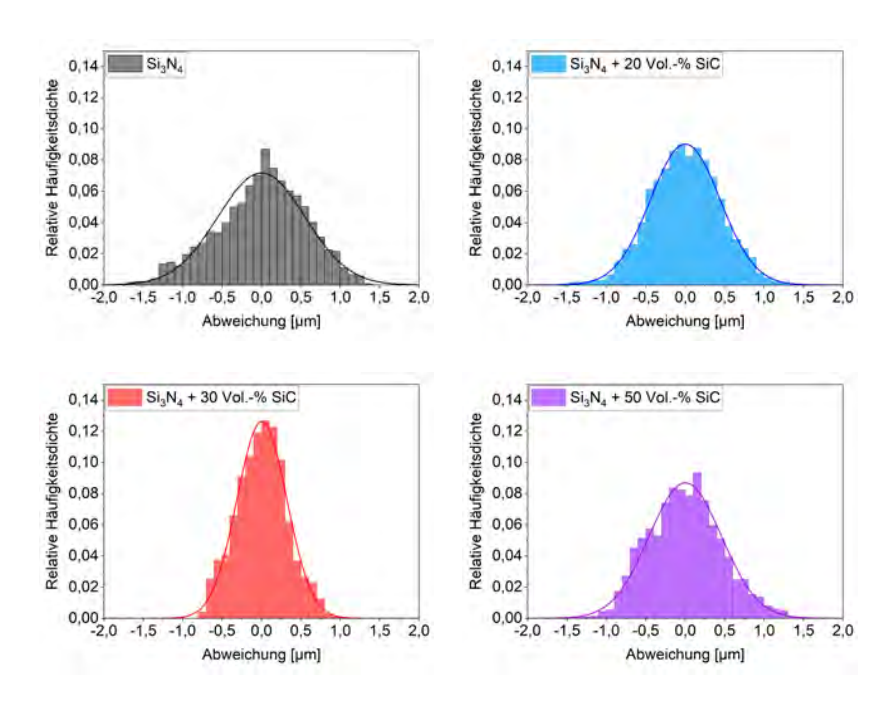


Abbildung 46: Darstellung der Rissabweichung von der Mittelachse und der resultierenden Normalverteilung für eine Siliziumnitridkeramik und verschiedene Kompositwerkstoffe Die Rissablenkung wird vom SiC- und Additivanteil beeinflusst.

Der Komposit mit einem Siliziumkarbidgehalt von 50 Vol.-% verfügt wiederum über größere maximale Abweichungen des Risses von der Mittelachse. Hierbei muss berücksichtigt werden, dass diese Variante über einen erhöhten Gesamtadditivgehalt von 10 Ma.-% verfügt. Sie zeigt vergleichbare Rissabweichungen zu dem Kompositen mit 20 Vol.-% SiC. Dies lässt sich deutlich in Abbildung 47 erkennen, in der die einzelnen Kurven überlagert dargestellt sind.

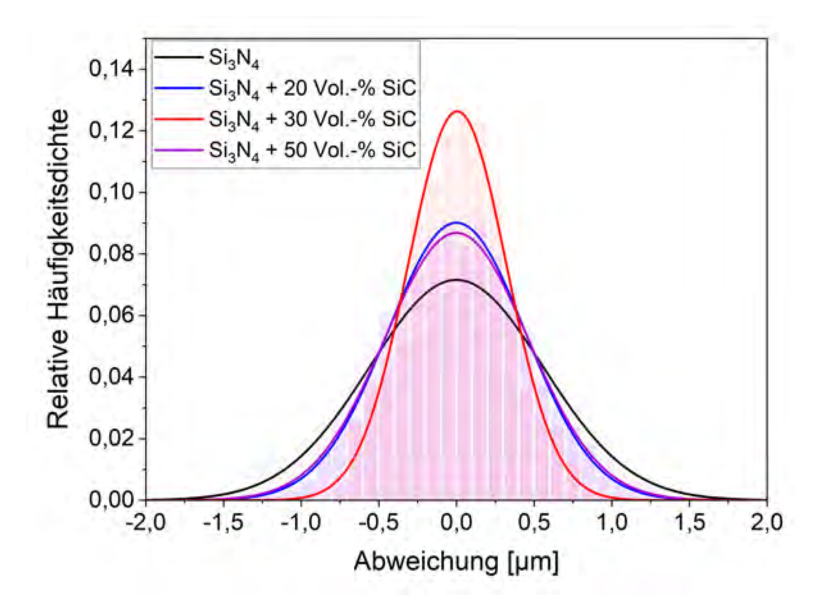


Abbildung 47: Gegenüberstellung der Normalverteilung der Rissabweichung von der Mittelachse für Siliziumnitrid und für Komposite mit unterschiedlichem SiC-Anteil

Welchen Einfluss die SiC-Partikelgröße auf die Rissablenkung hat, lässt sich in Abbildung 48 erkennen. Hier sind die resultierenden Normalverteilungen der Rissabweichungen von Kompositen mit einem Siliziumkarbidanteil von 20 Vol.-% und unterschiedlichen Partikeloberflächen gegenübergestellt. Dabei wird deutlich, dass es bezüglich der Rissablenkung keinen Unterschied zwischen der Standardvariante mit einer Partikeloberfläche von 15 m^2/g und der des groben Pulvers mit einer Oberfläche von 5 m^2/g gibt. Beide zeigen eine maximale Rissablenkung von 1,5 µm und eine hohe Übereinstimmung bezüglich der resultierenden Normalverteilungen. Die Verwendung eines feinen Siliziumkarbidpulvers mit einer Partikeloberfläche von 25 m^2/g führt jedoch zu einem abweichenden Verhalten. Hier bewegt sich der Riss in einem größeren Bereich von bis zu 1,75 µm um die Mittelachse, was in einer deutlich flacheren Normalverteilung resultiert.

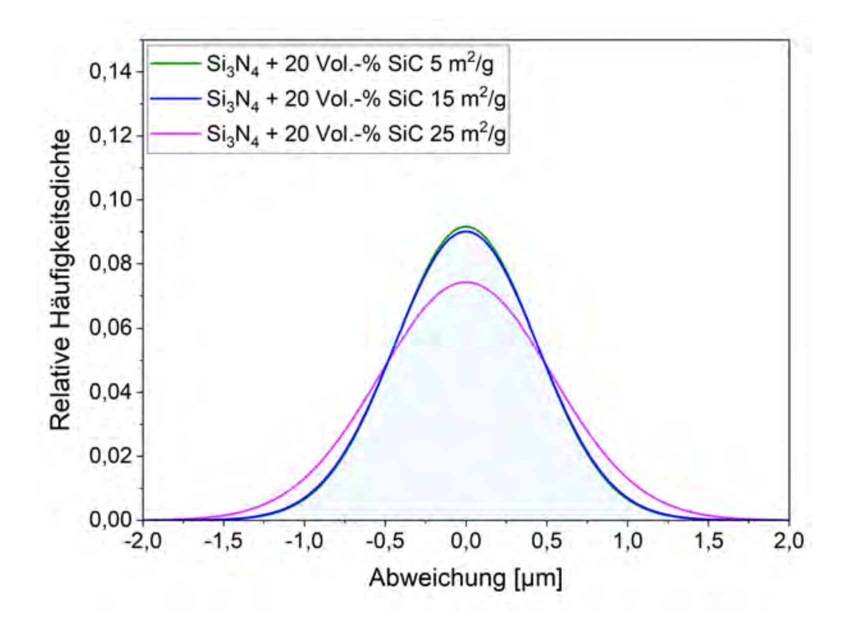


Abbildung 48: Darstellung der Normalverteilung der Rissabweichung von der Mittelachse für Komposite mit einem SiC-Gehalt von 20 Vol.-% und unterschiedlichen SiC-Partikeloberflächen

4.2.5 Festigkeit

Zur Untersuchung des Versagensverhaltens wurden Festigkeitsmessungen mithilfe von 4-Punkt-Biegeversuchen durchgeführt. Die Ergebnisse der statistischen Auswertung sind in einem Weilbull-Diagramm in Abbildung 49 dargestellt. Die Kompositkeramiken zeigen im Vergleich zum reinen Siliziumnitrid geringere Festigkeiten. Es lässt sich bei den Kompositen mit 20 Vol.-% und 30 Vol.-% SiC eine Abnahme der Festigkeit mit steigendem Siliziumkarbidgehalt feststellen [117]. Die Komposite mit 40 Vol.-% und 50 Vol.-% SiC verfügen demgegenüber über höhere charakteristische Festigkeiten. Eine mögliche Ursache könnte hierbei der erhöhte Additivgehalt von 10 Ma.-% dieser Keramiken sein.

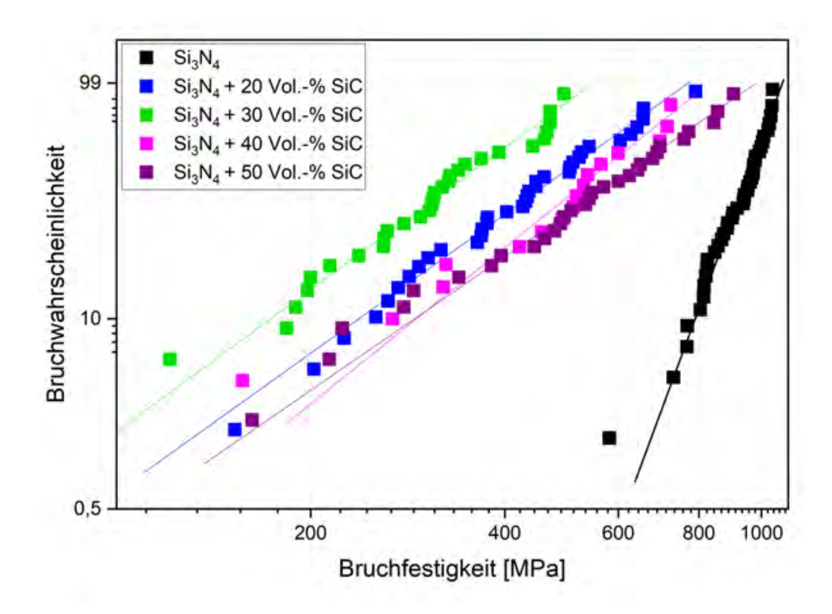


Abbildung 49: Weibull-Diagramm der Festigkeiten von Siliziumnitrid und Kompositwerkstoffen

Die charakteristischen Festigkeiten und die m-Werte sind in **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** dargestellt. Bei der Betrachtung der m-Werte, die ein Maß für die Streuung der Messwerte darstellen, lässt sich ein deutlicher Unterschied zwischen der Siliziumnitridkeramik und den Kompositen beobachten. Liegt der m-Wert bei der Siliziumnitridkeramik bei 12,12, so zeigen die Komposite deutlich geringere Werte im Bereich von 8,30 und 9,68. Die Siliziumnitridkeramik verfügt somit über eine kleinere Streuung der Messwerte.

Tabelle 10: Charakteristische Festigkeit und m-Wert des Siliziumnitrides und der Kompositwerkstoffe

	σ_0 [MPa]	m
Si_3N_4	950	12,12
Si_3N_4 + 20 Vol.-% SiC	806	8,61
Si_3N_4 + 30 Vol.-% SiC	713	8,81
Si_3N_4 + 40 Vol.-% SiC	845	9,68
Si_3N_4 + 50 Vol.-% SiC	877	8,30

4.3 Tribologische Eigenschaften

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der tribologischen Untersuchungen für die hergestellten Keramiken erläutert. Diese wurden in Zusammenarbeit mit dem Institut für Angewandte Materialien – Computational Materials Science von Dr. Paul Schreiber durchgeführt. Die Versuche wurden im Hinblick auf die zu erwartenden tribologischen Belastungen in einer Benzinkraftstoffpumpe ausgewählt. Es handelt sich dabei um Versuche mit reversierendem Gleitkontakt, einerseits bei einer geringen Hublänge von 200 µm, andererseits bei einer großen Hublänge von 5 mm.

Für den reversierenden Gleitkontakt bei geringen Hublängen kommt das Labortribometer Optimol SRV zur Anwendung. Dabei wird ein Metallstift mit einer balligen Kontaktfläche, bestehend aus 100Cr6, gegen die zu prüfenden Werkstoffe bewegt. Als Referenz wurden hierbei neben den Keramiken auch metallische Werkstoffe untersucht, die in der Kraftstoffpumpe üblicherweise Anwendung finden. In Abbildung 50 sind die Reibwerte für die Stähle 100Cr6 und 16MnCr5 sowie für Siliziumnitrid in Abhängigkeit der Versuchszeit dargestellt. Bei den Stahlpaarungen zeigt sich ein starker Reibwertanstieg bei Versuchsbeginn. Nach einer Einlaufzeit fallen die Reibwerte deutlich ab, wobei es

während des Versuches zu Reibungshochlagen kommt. Im Vergleich dazu werden bei der 100Cr6/Si_3N_4-Paarung über den gesamten Versuchszeitraum sehr niedrige Reibwerte festgestellt. Der niedrigste Reibwert liegt bei 0,1 und wird zu Beginn des Versuches gemessen. Mit zunehmender Versuchszeit steigt bei der Stahl/Siliziumnitrid-Paarung der Reibwert kontinuierlich an, so dass er ab einer Versuchszeit von >55 min weitestgehend oberhalb des Reibwertes der 100Cr6/16MnCr5-Paarung liegt. Die minimalen Reibwerte für die Kontaktkombination von 100Cr6/16MnCr5 liegen im Bereich von 0,11 und damit auf vergleichbarem Niveau, wobei Maximalwerte von 0,37 erreicht werden. Für die Selbstpaarung von 100Cr6 liegen die minimalen Reibwerte leicht über denen des 100Cr6/16MnCr5-Kontaktes. Der maximale Wert von 0,25 liegt hingegen deutlich darunter.

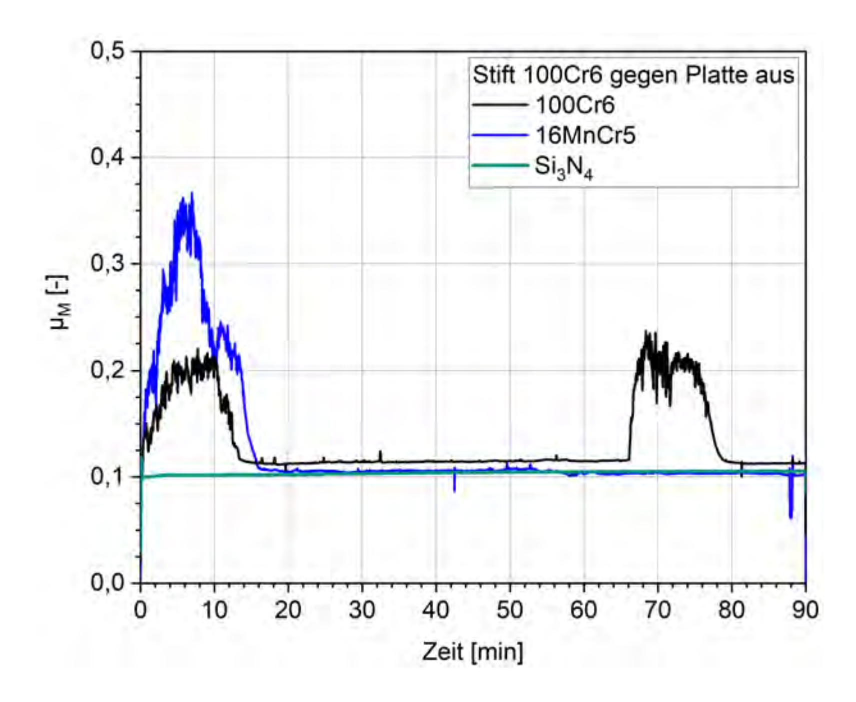
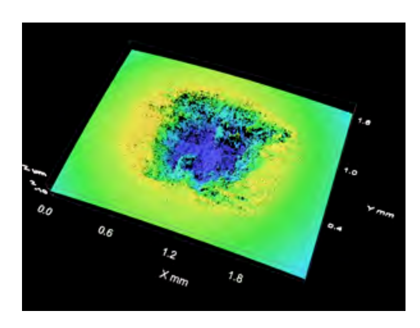


Abbildung 50: Reibwerte gegenüber der Zeit für Metall/Metall-Materialpaarungen im Vergleich zu einer Metall/Si_3N_4-Paarung
Die Metallpaarungen zeigen ein deutliches Einlaufverhalten. Im weiteren Versuchsablauf kommt es teilweise zum Fressen.

In Abbildung 51 sind Profilaufnahmen der Kontaktflächen des 100Cr6-Metallstiftes und des 100Cr6-Prüfkörpers, die nach dem Versuch angefertigt wurden, dargestellt. Auf ihnen lässt sich ein deutlicher Verschleiß des Metallstiftes und des Prüfkörpers erkennen, wobei es zu einem Materialübertrag auf die Prüfplatte kommt.



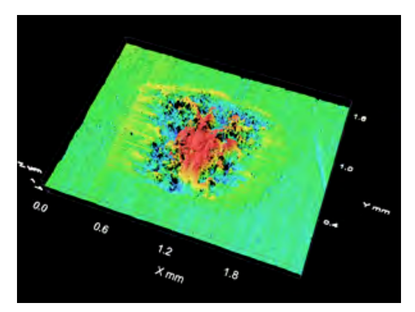


Abbildung 51: Aufnahme des Oberflächenprofils eines aus 100Cr6 bestehenden Metallstiftes (links) sowie der aus 100Cr6 bestehenden Prüfplatte (rechts)
Dabei ist deutlicher Verschleiß sichtbar.

Die Reibwerte des Tribometerversuches für die Keramiken sind in Abbildung 52 dargestellt. Die Keramiken zeigen im Allgemeinen Reibwerte, die deutlich unter denen der Metallvariante liegen. Dies betrifft zu Beginn auch die Siliziumnitridkeramik, die jedoch nach einem starken Abfall der Reibwerte zu Beginn des Versuches einen Reibwertanstieg verzeichnet. Es ist zu erwarten, dass sich dieser Trend in Richtung zu höheren Reibwerten fortsetzt.

Auch die Kompositwerkstoffe zeigen zu Beginn ein Einlaufverhalten, das durch einen starken Abfall und einen darauffolgenden Wiederanstieg der Reibwerte gekennzeichnet ist. Im Vergleich zu der Siliziumnitridkeramik liegen die Werte zu jeder Zeit unter denen der Metalle und zeigen eine kontinuierliche Abnahme. Mit steigendem Siliziumkarbidgehalt wird für den Einlaufprozess eine längere Zeit benötigt. So liegt die Einlaufzeit bei einem Anteil von 10 Vol.-% SiC bei 6 min, bei 20 Vol.-% bei 7 min und bei 30 Vol.-% bei 16 min. Anschließend zeigen alle Kompositkeramiken fallende Reibwertkurven. Den größten Abfall der Reibwerte zeigt hierbei die Keramik mit einem Anteil von 10 Vol.-% SiC.

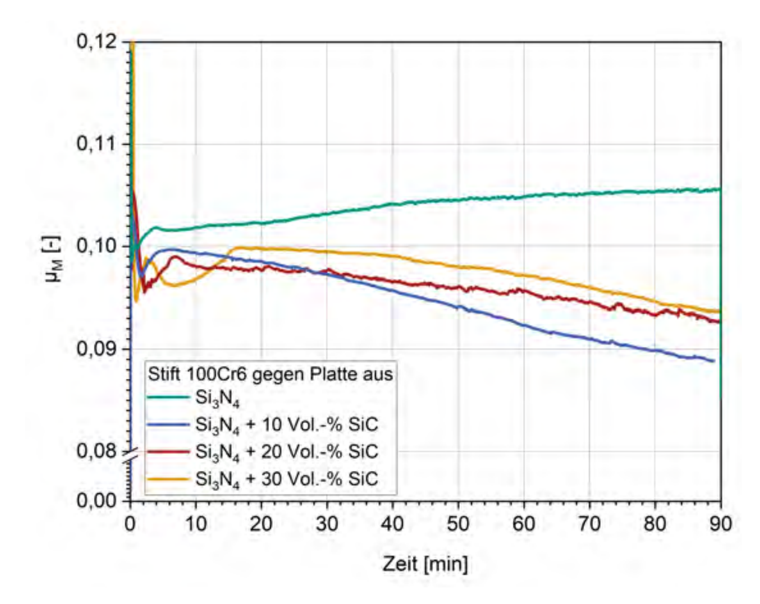


Abbildung 52: Reibwerte für Metall/Keramik-Materialpaarungen in Abhängigkeit der Zeit Si_3N_4 zeigt im Gegensatz zu den Kompositen einen steigenden Reibwert über der Zeit.

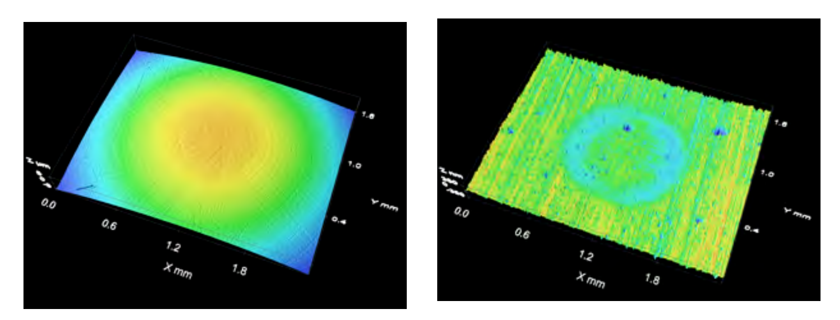


Abbildung 53: Aufnahme des Oberflächenprofils eines aus 100Cr6 bestehenden Metallstiftes (links) sowie der aus Si_3N_4 + 10 Vol.-% SiC bestehenden Prüfplatte (rechts)
Hier ist ein nur sehr geringer Verschleiß erkennbar.

Die 3D-Aufnahmen der Oberfläche nach dem Versuch sind in Abbildung 53 abgebildet. Hierbei lassen sich auf der Oberfläche des aus 100Cr6 bestehenden Metallstiftes noch die Riefen des Herstellungsprozesse ausmachen, es hat

somit kein erkennbarer Verschleiß stattgefunden. Auch die zugehörige Keramikplatte zeigt einen sehr geringen Verschleiß.

Um einen Vergleich der Materialien vornehmen zu können, wurden die Reibwerte durch eine Mittelung der Messwerte in den letzten 5 min der Messung bestimmt. Der Einfluss von Einlaufeffekten ist dadurch gering. Die resultierenden Reibwerte sind in Abbildung 54 dargestellt.

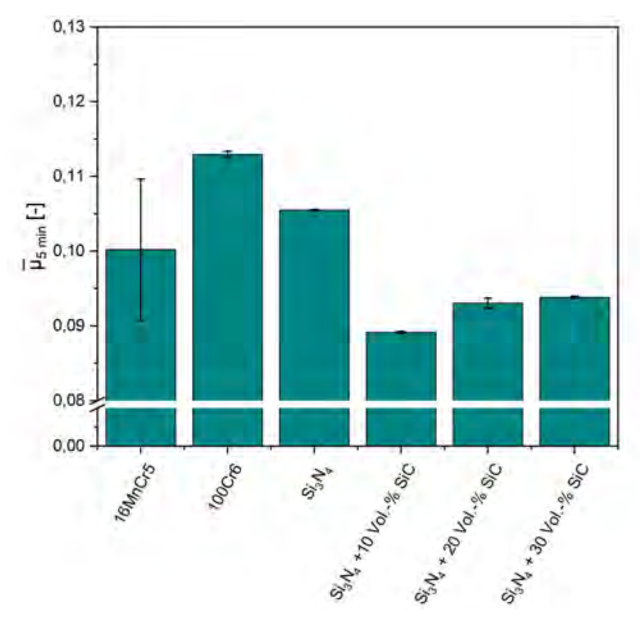


Abbildung 54: Darstellung der gemittelten Reibwerte verschiedener Werkstoffe in den letzten 5 min des Versuches, getestet im Kontakt mit einem aus 100Cr6 bestehend Metallstift
Der Reibwert von Si_3N_4 liegt im Bereich der Metallpaarungen, die Werte der Komposite liegen deutlich darunter.

Den höchsten Reibwert zeigt dabei der Stahl 100Cr6, gefolgt von der Siliziumnitridkeramik.

Im Vergleich dazu verfügen die Kompositwerkstoffe über deutlich geringere Reibwerte, wobei der Komposit mit einem Anteil von 10 Vol.-% SiC die

niedrigsten Werte aufweist. Eine weitere Erhöhung des Siliziumkarbidanteils geht mit einem Anstieg der Reibwerte einher.

Die Untersuchung des Reibverhaltens in Selbstpaarung bei größeren Hublängen von 5 mm erfolgt mit dem Langhubtribometer mit einem Multifrequenztest in Eigenpaarung. Die resultierenden Reibwerte sind in Abbildung 55 gegenübergestellt. Hierbei zeigt sich eine größere Streuung der Messwerte, da etwaige Unebenheiten der Probenoberfläche einen größeren Einfluss auf das Messergebnis haben. Für die Selbstpaarung des Stahles 100Cr6 trat teilweise Fressen mit sehr großen Verschleißwerten auf, wodurch in diesem Fall keine vollständige Versuchsdurchführung möglich war.

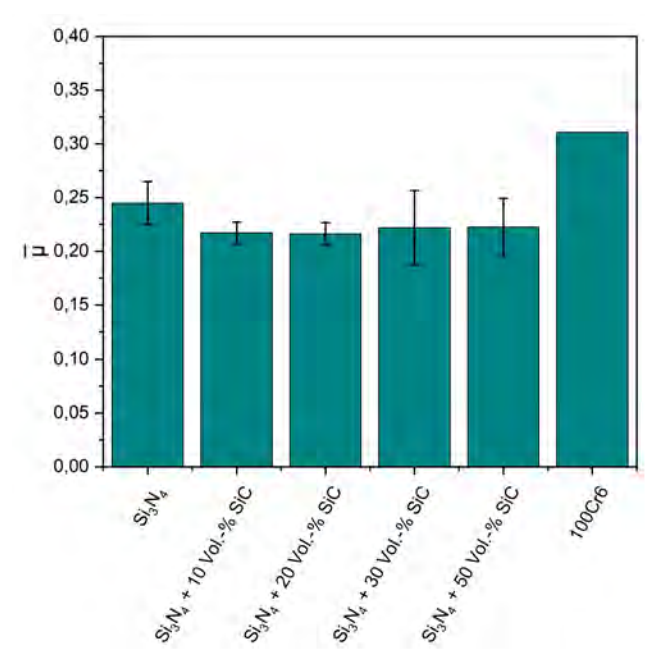


Abbildung 55: Darstellung der gemittelten Reibwerte verschiedener Werkstoffe in Selbstpaarung bei einer Hublänge von 5 mm
Die Komposite mit geringen SiC Gehalten verfügen über die besten Reibeigenschaften.

Die Keramiken zeigen auch in diesem Versuch deutlich niedrigere Reibwerte als die Stahlpaarung. Zwischen den Keramiken erkennt man hierbei einen vergleichbaren Trend zu den Versuchen bei kurzen Hüben. Dabei verfügt das Siliziumnitrid bei den Keramiken über die höchsten Reibwerte. Die Werte der Komposite liegen darunter, wobei geringe SiC-Gehalte von 10 Vol.-% und 20 Vol.-% SiC zu einem besseren Reibverhalten führen.

Allgemein zeigen die tribologischen Untersuchungen, dass die Keramiken den getesteten Metallen tribologisch überlegen sind. Dabei verfügen die Siliziumnitrid-/Siliziumkarbidkompositwerkstoffe über ein deutlich besseres Gleit- und Verschleißverhalten als die reine Siliziumnitridkeramik.

5 Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Werkstoffentwicklung und der Werkstoffcharakterisierung diskutiert. Der Schwerpunkt liegt hierbei auf dem Einfluss des Siliziumkarbids auf die Entwicklung der Siliziumnitridmikrostruktur und die daraus resultierenden Auswirkungen auf mechanische und tribologische Eigenschaften.

5.1 Pulveraufbereitung

Der Pulveraufbereitungsprozess hat das Ziel, eine homogene Vermischung des Siliziumnitridpulvers mit den Sinteradditiven zu erreichen sowie Agglomerate aufzubrechen, um ein sinterfähiges Pulver herzustellen. Die Pulveraufbereitung mithilfe einer dualen asymmetrischen Zentrifuge stellt hierbei einen neuen Ansatz für diesen Prozess dar. Aufgrund der Anordnung der Rotationsachsen und der hohen Rotationsgeschwindigkeiten von bis zu 2100 U/min wird das Medium gegen sich selbst geschert. Einen großen Vorteil zu den bisher Anwendung findenden Pulveraufbereitungsmethoden stellt die deutlich kürzere Prozesszeit dar. Durch die Abwesenheit von jeglichem Mahlaggregat kann darüber hinaus ein Abrieb von diesem und damit eine Quelle für Pulververunreinigungen vermieden werden. Dies und die sehr gute Homogenisierung der Pulver führt zu einer erhöhten Transluzens der Sinterkörper im Vergleich zu Proben, bei denen während des Herstellungsprozesses eine Planetenkugelmühle verwendet wird.

Bei der Pulveraufbereitung mit der dualen asymmetrischen Zentrifuge ist es von entscheidender Bedeutung, eine sehr hohe Viskosität der zu prozessierenden Suspension einzustellen. Nur so werden Scherkräfte innerhalb der Suspension erzeugt, die zu einem Mahl- und Mischprozess führen. Das Verhältnis von Isopropanol, welches als Lösungsmittel fungiert, und dem Pulver liegt dabei im Bereich von 1:3, variiert jedoch je nach den verwendeten Pulvern. Durch

die unterschiedlichen Partikelgrößen und die damit einhergehenden Pulveroberflächen der Pulver variieren die Lösungsmittelmengen, die für die vollständige Benetzung der Partikel benötigt werden. Der Energieeintrag während des Prozesses führt zu einer deutlichen Erwärmung der Suspension. Dies geht mit einem Druckanstieg innerhalb der geschlossenen Kunststoffbehälter einher, in denen sich die Suspension während des Prozesses befindet. Dies bedingt, dass der Mischprozess in Sequenzen von maximal 1 min unterteilt werden muss, zwischen denen ein Druckabbau vorgenommen wird.

Die Ergebnisse in Kapitel 4.1.2 zeigen, dass die duale asymmetrische Zentrifuge für die Pulveraufbereitung des Siliziumnitrides eine exzellente Alternative zu den üblichen Aufbereitungsverfahren, zum Beispiel in einer Kugelmühle oder in einem Attritor, darstellt.

Bei den in Abbildung 19 gezeigten Partikelgrößenverteilungen des Siliziumnitridausgangspulvers und der Additive ist zu erkennen, dass diese über geringe Partikelgrößen mit einem d_{50}-Wert im Bereich von 1 µm und über eine nahezu monomodale Größenverteilung mit nur einem geringen Anteil an größeren Agglomeraten verfügen. Der Fokus bei der Pulveraufbereitung zur Herstellung eines sinterfähigen Siliziumnitridpulvers liegt damit auf der Herstellung einer homogenen Pulvermischung und weniger auf dem Aufbrechen von harten Agglomeraten.

Nach den Pulveraufbereitungsprozessen lässt sich bei der Betrachtung der Partikelgrößenverteilung nur ein minimaler Unterschied zwischen den resultierenden Pulvern nach einem achtstündigen Mahlprozess in einer Planetenkugelmühle und einem achtminütigen Prozess in der dualen asymmetrischen Zentrifuge feststellen. Die vorhandenen Agglomerate lassen sich in diesem Fall mit der Zentrifuge aufbrechen. Für den Sinterprozess muss vor allem eine homogene Vermischung der Ausgangspulver erreicht werden, wofür dieser Prozess prädestiniert ist.

Eine Pulveraufbereitung mit Hilfe der dualen asymmetrischen Zentrifuge wurde auch für die Herstellung der Siliziumnitrid-/Siliziumkarbidkompositwerkstoffe untersucht.

Hier lassen sich jedoch mit diesem Prozess keine ausreichend sinterfähigen Pulver herstellen. Die Ursache dafür sind Unterschiede in der Beschaffenheit der Ausgangspulver. Allem voran hat die Partikelgrößenverteilung einen entscheidenden Einfluss. Die SiC-Pulver zeigen eine bimodale Partikelgrößenverteilung mit einem großen Anteil an Agglomeraten größer 10 µm (siehe Abbildung 19). Diese lassen sich mit der dual asymmetrischen Zentrifuge nicht aufbrechen, was in der Partikelgrößenverteilung der resultierenden Pulver in Abbildung 21 deutlich zu erkennen ist. Nach dem Prozess liegt eine bimodale Partikelgrößenverteilung mit Partikelgrößen von bis zu 20 µm vor. Die resultierenden Proben weisen dadurch unzureichende Sintereigenschaften auf, was zu nicht vollständig verdichteten Sinterkörpern führt.

Aus diesem Grund wurden für die Herstellung der Kompositwerkstoffe verschiedene Pulveraufbereitungsroutinen untersucht. Eine Aufbereitung mit der Planetenkugelmühle ist für Komposite mit geringen Siliziumkarbidanteil bis zu 20 Vol.-% möglich. Der Energieeintrag reicht jedoch nicht aus, um bei Kompositen mit höheren SiC-Anteilen in einer akzeptablen Zeit ein ausreichend sinterfähiges Pulver herzustellen. Aus diesem Grund erfolgt die Aufbereitung schlussendlich mithilfe eines Attritors. Unter der Verwendung von 2 mm Siliziumnitridkugeln und einer Mahldauer von 6 h werden die Agglomerate des Siliziumkarbidpulvers vollständig aufgebrochen. Der Vorteil der Pulveraufbereitung mittels Attritor statt mit einer Planetenkugelmühle liegt im höheren Energieeintrag, der nötig ist, um ein homogenes Pulver herzustellen. Darüber hinaus finden beim Attritorprozess Mahlkugeln mit 2 mm Durchmesser Anwendung. Dies führt während des Prozesses zu deutlich mehr Kugelkontakten als bei der Planetenkugelmühle mit Kugeln von 7 mm Durchmesser, wodurch sich kleinere Endpartikelgrößen erreichen lassen.

Die resultierenden Kompositpulver verfügen über eine monomodale Partikelgrößenverteilung und eine mittlere Partikelgröße kleiner 1 µm. Damit lassen sich mittels eines Gasdrucksinterprozesses vollständig dichte Kompositwerkstoffe mit einem Siliziumkarbidgehalt von bis zu 50 Vol.-% SiC herstellen.

5.2 Additivsystem für die Herstellung von Siliziumnitrid-/ Siliziumkarbidkompositwerkstoffen

Das Sintern von Siliziumnitridkeramiken ist nur bei der Verwendung von Additiven möglich. So wird das Sinterverhalten von auf Siliziumnitrid basierenden Keramiken neben der Partikelgröße und einer homogenen Pulvermischung entscheidend von der Zusammensetzung des Additivsystems bestimmt. Aus diesem Grund wurden für die Herstellung der Siliziumnitrid-/Siliziumkarbidkompositwerkstoffe verschiedene Additivsysteme auf ihre Eignung untersucht. Die Herausforderung besteht darin, Additivsysteme zu finden, die ein Sintern des Siliziumnitrides ermöglichen und darüber hinaus über eine Kompatibilität zu Siliziumkarbid verfügen.

Untersucht wurden drei Systeme, bestehend aus Magnesiumoxid (MgO)/ Yttriumoxid (Y_2O_3), Siliziumoxid (SiO_2)/Yttriumoxid sowie Aluminiumoxid (Al_2O_3)/Yttriumoxid [116]. Es können mit allen drei Systemen dichtsinternde Siliziumnitridkeramiken hergestellt werden. Das Hinzufügen des Siliziumkarbides verändert das Sinterverhalten jedoch maßgeblich [53]. Darüber hinaus kann das MgO zur Zersetzung des Siliziumkarbides führen, was auch in den Kompositwerkstoffen beobachtet werden kann [120]. Dicht sinternde Siliziumnitrid-/Siliziumkarbidkomposite lassen sich dadurch nur mit einem Additivsystem bestehend aus Aluminiumoxid und Yttriumoxid herstellen.

Weiterhin beinhaltet die sich während des Sinterprozesses bildende oxinitridische Glasphase einen Anteil an Siliziumoxid (SiO_2), welcher bei der Additivsystementwicklung berücksichtigt werden muss. Das Siliziumoxid befindet sich auf der Oberfläche der Siliziumnitrid- und Siliziumkarbidausgangspulver. Es wird durch Oxidation in Verbindung mit Luftsauerstoff an der Pulveroberfläche gebildet und ist aus diesem Grund von der Größe der Partikeloberfläche abhängig [16]. Die Siliziumoxidanteile wurden auf der Basis der in Kapitel 4.1.1 dargestellten Sauerstoffanalysen berechnet.

Entscheidend für das Sinterverhalten sind nicht nur die Art der verwendeten Additive, sondern auch die Anteile der Additive, da diese den Schmelzpunkt der entstehenden oxinitridischen Glasphase entscheidend beeinflussen. Dieser Zusammenhang wird im ternären Phasendiagramm von $SiO_2/Al_2O_3/Y_2O_3$ sichtbar. So führen schon geringe Variationen der Additivanteile zu deutlichen Änderungen der Schmelztemperatur der entstehenden Glasphase und damit einhergehend der Sintertemperatur. In Abbildung 56 ist das Phasendiagramm nach Bondar et al. für ein System, bestehend aus 3,5 Ma.-% Al_2O_3 und 3 Ma.-% Y_2O_3, dargestellt. Je nach Siliziumnitrid-/Siliziumkarbidanteil liegt der SiO_2-Gehalt in Bezug auf das Additivsystem im Bereich von 27,7 Ma.-% bei reinem Siliziumnitrid und 18,6 Ma.-% für einen Kompositen mit 50 Vol.-% SiC. Die Zusammensetzungen variieren dabei auf der in Abbildung 56 gekennzeichneten Linie.

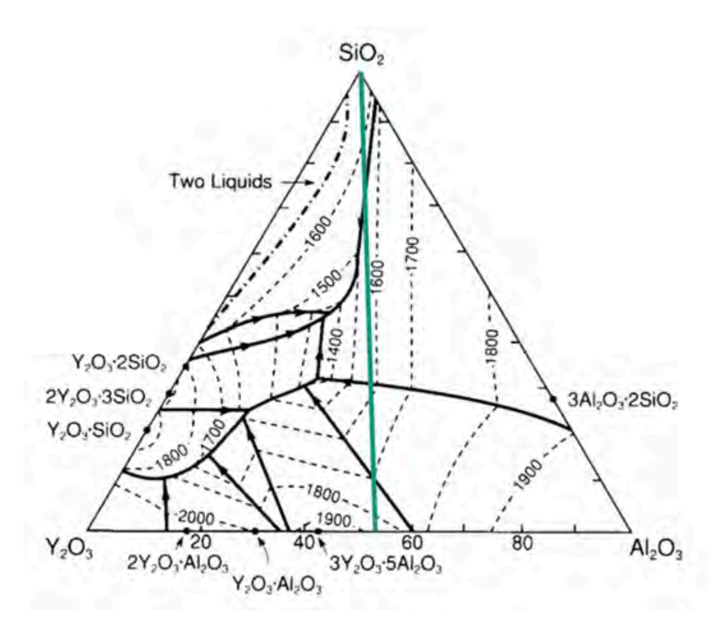


Abbildung 56: Ternäres Phasendiagramm in Ma.-% für SiO_2, Y_2O_3 und Al_2O_3 nach [121]. Die Additivzusammensetzung mit 3 Ma.-% Y_3O_2 und 3,5 Ma.-% Al_2O_3 folgt der grünen Linie. Die SiO_2 Menge ergibt sich aus der Siliziumoxidmenge auf den SiC- und Si_3N_4-Partikeln.

Neben der Zusammensetzung hat vor allem der Glasphasenanteil einen entscheidenden Einfluss auf das Sinterverhalten. Die Unterschiede in den resultierenden Dichten der Sinterkörper in Abbildung 26 lassen sich mit Unterschieden in den Schmelztemperaturen der Glasphasen nicht erklären. Vielmehr scheint die Variation des Gesamtadditivgehalts der entscheidende Faktor zu sein. Nur wenn eine ausreichende Glasphasenmenge vorhanden ist, können die Diffusions- und Umlagerungsprozesse vollständig ablaufen und die für den Gasdrucksinterprozess benötigte geschlossene Porosität vor dem Druckaufbau erreicht werden.

Bei den Kompositwerkstoffen wird Siliziumnitrid durch Siliziumkarbid ersetzt. Da das Siliziumnitrid während des Flüssigphasensinterns teilweise in Lösung geht, reduziert sich somit die Menge der zur Verfügung stehenden Flüssigphase während der Verdichtung. Aus diesem Grund wird mit steigendem

SiC-Gehalt der Komposite ein größerer Anteil an Additiven für das Erreichen einer geschlossenen Porosität der Probe benötigt. Dies deckt sich mit den Ergebnissen der durchgeführten Untersuchungen, die einen eindeutigen Zusammenhang zwischen Glasphasenanteil und Verdichtungsverhalten gezeigt haben. Darüber hinaus ist bekannt, dass Siliziumkarbid einen Einfluss auf die Glasphasenzusammensetzung haben kann und so das Verhältnis von Al_3O_3, Y_2O_3 und SiO_2 angepasst werden muss [93].

5.3 Einfluss des Additivsystems und der Atmosphäre auf das Sinterverhalten

Der Einfluss des Additivsystems wurde anhand eines HIP-Dilatometers untersucht. Es zeigt sich, dass die Temperatur, bei der die Verdichtung beginnt, hauptsächlich vom Additivanteil abhängig ist. So beginnen die Proben mit einem Anteil 3 Ma.-% Yttriumoxid und 3 Ma.-% bzw. 3,5 Ma.-% Aluminiumoxid bei der gleichen Temperatur von 1382 °C zu verdichten. Die Probe mit einem Additivanteil von 4,6 Ma.-% Yttriumoxid und 5,4 Ma.-% Aluminiumoxid verdichtet hingegen schon bei einer Temperatur von 1342 °C.

Bei der Betrachtung des Phasendiagramms in Abbildung 56 lässt sich für das Siliziumnitrid mit einem Additivsystem, bestehend aus 3 Ma.-% Yttriumoxid, 3,5 Ma.-% Aluminiumoxid und 27,7 Ma.-% Siliziumoxid, eine Schmelztemperatur der Glasphase im Bereich von 1600 °C ermitteln. Dies steht im Widerspruch zu den Dilatometermessungen. Es ist jedoch davon auszugehen, dass sich lokale Glasphasenzusammensetzungen einstellen, die über die minimale, im Phasendiagramm sichtbare Schmelztemperatur verfügen. An diesen Stellen beginnt das Aufschmelzen und damit die Verdichtung über Teilchenumlagerung.

Durch die Erhöhung des Additivgehaltes nimmt nicht nur die Glasphasenmenge zu, sondern es kommt auch zu einer Veränderung des Siliziumoxidgehaltes. So führt eine Erhöhung des Additivgehaltes zu einer geringeren Menge an Siliziumnitrid und damit einhergehend zu einer Verringerung des Siliziumdioxidgehalts. Bei der Betrachtung des Phasendiagramms in Abbildung 56

zeigt sich, dass der verringerte Siliziumoxidgehalt zu einem Anstieg der Schmelztemperatur der oxinitridischen Glasphase führt. Auch hier ist davon auszugehen, dass das Aufschmelzen der Glasphase lokal bei deutlich niedrigeren Temperaturen beginnt und der erhöhte Glasphasenanteil die Verdichtung erleichtert.

Auf das Verdichtungsverhalten bis zum Erreichen der ersten Haltezeit haben die Unterschiede in den Additivsystemen einen großen Einfluss. Trotz der geringen Unterschiede in der Zusammensetzung der Proben mit 3 Ma.-% bzw. 3,5 Ma.-% Aluminiumoxid verdichtet die Variante mit einem erhöhten Aluminiumoxidgehalt deutlich stärker. Eine nahezu vollständige Verdichtung, schon in dieser ersten Sinterphase, lässt sich bei der Siliziumnitridkeramik mit einem Gesamtadditivgehalt von 10 Ma.-% beobachten. Die Dilatometermessung zeigt, dass bei der Erhöhung des Gasdruckes in der Druckstufe keine zusätzliche Verdichtung eintritt und somit für die vollständige Verdichtung von reinem Siliziumnitrid mit hohen Additivgehalten nicht notwendig ist. Diese Beobachtung ist im Einklang mit dem Sintermodell von Kingery, nach welchem eine vollständige Verdichtung im ersten Sinterstadium durch die Umlagerung der Körner möglich ist, jedoch nur bei hohen Additivanteilen [17].

Auf die Varianten mit geringen Additivgehalten trifft dies jedoch nicht zu. Die Abbruchversuche zeigen, dass zwar am Ende der Haltezeit eine geschlossene Porosität der Proben vorliegt, aber noch keine vollständige Verdichtung stattgefunden hat. Um dies zu erreichen, wird ein Gasdruck von 100 bar aufgebracht. Dies führt, wie in den Dilatometerkurven zu erkennen ist, zu einem Anstieg der Verdichtung. Beide Proben verdichten dabei vollständig. Bei dem zweistufigen Sinterprozess wird zusätzlich vor der Druckstufe die Temperatur erhöht. Die Temperaturerhöhung vor der Sinterstufe hat das Ziel, die Viskosität der Glasschmelze zu reduzieren. Sie führt zu höheren Dichten nach der Druckstufe und verhindert ein übermäßiges Kornwachstum [122,123]. Ein starkes Kornwachstum sollte im Hinblick auf die tribologischen Eigenschaften vermieden werden [124]. Grande et al. haben gezeigt, dass beim Flüssigphasensintern von Siliziumkarbid mit den Additiven Al_2O_3 und Y_2O_3 Reaktionen des Siliziumkarbides und des Siliziumoxides mit den Additiven auftreten. Dieser Prozess ist temperaturabhängig und der mit den Prozessen einhergehende

Gewichtsverlust steigt bei Temperaturen oberhalb von 1750 °C stark an [45]. Mit dem zweistufigen Prozess kann die vollständige Verdichtung der Proben erreicht und mögliche Reaktionen minimiert werden.

Neben der Temperatur und der Haltezeit ist die sich während des Sinterprozesses im Probenraum einstellende Atmosphäre von entscheidender Bedeutung für das Sintern von Siliziumnitrid und Siliziumkarbidkeramiken. Nur so ist es möglich, Zersetzungsprozesse zu verhindern und eine vollständige Verdichtung zu erreichen. Dabei muss der Stickstoffpartialdruck so eingestellt werden, dass die Zersetzung des Siliziumnitrides in elementares Silizium und Stickstoff verhindert wird [16].

Wenn man nun die thermodynamischen Berechnungen von Nickel et al. betrachtet, wird nicht nur deutlich, dass es bei einem zu geringen Stickstoffpartialdruck zu einer Zersetzung des Siliziumnitrides kommt, sondern dass auch die Zersetzung des Siliziumkarbides berücksichtigt werden muss [57]. Wird der Stickstoffpartialdruck während des Sinterprozesses zu hoch eingestellt, zersetzt sich dabei das SiC in Siliziumnitrid und Kohlenstoff [16,54,57]. Die resultierende Darstellung des Stickstoffpartialdruckes in Abhängigkeit von der Temperatur wird in Abbildung 57 gezeigt. Darin sind die Bereiche gekennzeichnet, in denen eine Zersetzung des Siliziumnitrides bzw. des Siliziumkarbides stattfindet.

Die Zersetzung erfolgt dabei nach den Reaktionsgleichungen (2-3) und (2-4) [16,57].

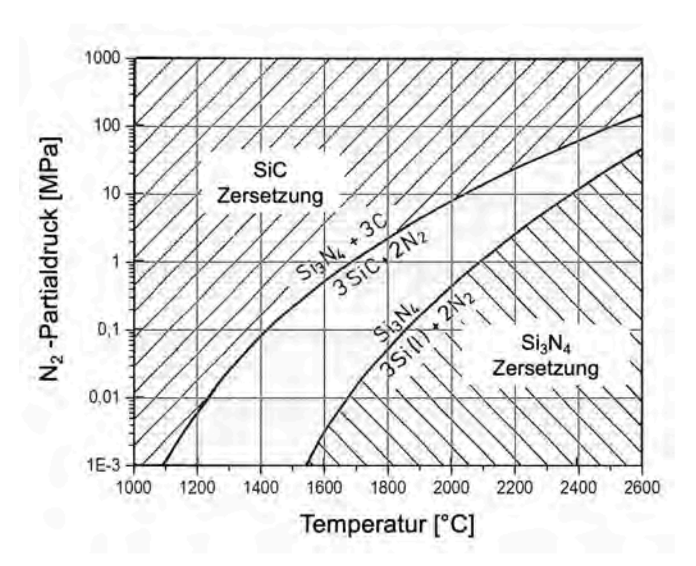


Abbildung 57: Stabilitätsbereich des Siliziumnitrides und Siliziumkarbides in Abhängigkeit des Stickstoffpartialdrucks sowie der Temperatur, nach Nickel et al. [57]

Die im Folgenden dargestellten Effekte können bei der Kompositherstellung beobachtet werden. Bei einem zu hoch bzw. zu niedrig eingestellten Stickstoffpartialdruck während des Sinterprozesses konnten die beschriebenen Zersetzungsprozesse beobachtet werden, welche zu einer nicht vollständigen Verdichtung der Proben führen. Daraus ergeben sich große Anforderungen an die Einstellung des Stickstoffdruckes, um den Prozess in dem mit steigender Temperatur kleiner werdenden Prozessfenster durchzuführen. Für den Gasdrucksinterprozess bedeutet dies, dass beim Erreichen einer Temperatur von 300 °C ein Stickstoffdruck von 1 bar eingestellt wird. Dieser erhöht sich mit steigender Temperatur, so dass in der Anlage bei 1200 °C ein Druck von 4 bar vorliegt. Betrachtet man das Diagramm in Abbildung 57, wird deutlich, dass dadurch bei den Kompositen eine Zersetzung des Siliziumkarbides erfolgen sollte. Dass dies nicht der Fall ist, lässt sich mit der Verwendung eines geschlossenen Tiegels erklären. Der Deckel verhindert einen ungehinderten Austausch zwischen der Ofenatmosphäre und der sich im Tiegel einstellenden Atmosphäre. Dies ermöglicht ein zersetzungsfreies Sintern der Kompositwerkstoffe. Die weitere Temperaturerhöhung bis auf 1750 °C führt

zu einem Anstieg des Stickstoffpartialdruckes bis auf 6 bar. Würde der Druckaufbau in der Druckstufe, bei der ein Gasdruck von 100 bar aufgebracht wird, mit Stickstoff erfolgen, würde es auch bei der Verwendung eines Tiegels mit Deckel zu Zersetzungsreaktionen des Siliziumkarbides in den Kompositen kommen. Aus diesem Grund ist es unvermeidlich, einen Prozessgaswechsel vorzunehmen und den Druckaufbau mit einem Inertgas, hier Argon, durchzuführen.

Dass die Atmosphäre auch einen Einfluss auf das Benetzungsverhalten der Flüssigphase hat, zeigen die Untersuchungen von Taguchi et al. Sie konnten bei SiC beobachten, dass bei dem Additivsystem bestehend aus Al_2O_3 und Y_2O_3 eine Argonatmosphäre im Vergleich zu einer Stickstoffatmosphäre zu kleineren Benetzungswinkeln führt [125]. Darüber hinaus kann die Sinteratmosphäre einen deutlichen Einfluss auf das Siliziumnitrid- und Siliziumkarbidkornwachstum haben und so die Mikrostruktur beeinflussen [126,127].

Der Einfluss der Atmosphäre auf das Sinterverhalten zeigt sich auch bei den HIP-Dilatometerversuchen der Kompositwerkstoffe. Die resultierenden Dichten unterscheiden sich hierbei deutlich bei den in einem offenen Tiegel gesinterten Proben und den in einem geschlossenen Tiegel gesinterten Proben. Während sich mit einer Sintertemperatur von 1850 °C in einem geschlossenen Tiegel vollständig dichte Komposite mit einem SiC-Gehalt von 50 Vol.-% SiC herstellen lassen, wird in einem offenen Tiegel keine geschlossene Porosität der Proben erreicht.

Auch hierbei spielt der sich im Tiegel einstellende Stickstoffpartialdruck eine entscheidende Rolle, wobei ein zu hoher Stickstoffpartialdruck zu der beschriebenen Zersetzungsreaktion des Siliziumkarbides in Siliziumnitrid und Kohlenstoff führt [16,53,128].

Des Weiteren sind Zersetzungsreaktionen von Siliziumkarbid in Verbindung mit Aluminiumoxid, Yttriumoxid und Siliziumoxid bekannt [129]. Unter anderem Misra et al. zeigten, dass die dabei entstehenden Gase, wie SiO, CO und Al_2O, eine vollständige Verdichtung verhindern [130]. Darüber hinaus verändert sich die Glasphasenzusammensetzung, was sich negativ auf das Sinterverhalten auswirken kann. Beim Sintern in einem offenen Tiegel können die sich

bildenden Gase frei in den Ofenraum entweichen. Demgegenüber wird beim Sintern in einem geschlossenen Tiegel ein Gleichgewichtszustand schneller erreicht. Misra et al. haben die beschriebenen Reaktionen größtenteils bei höheren Temperaturen, oberhalb der in der Arbeit verwendeten Sintertemperaturen beobachtet. Da sich in der vorliegenden Betrachtung zusätzlich Siliziumnitrid und Yttriumoxid im System befinden, sollten die Zersetzungsreaktionen auch bei niedrigeren Temperaturen möglich sein [130,131]. So werden von Gomez et al. Zersetzungsreaktionen von Siliziumkarbid in Verbindung mit Al_2O_3, Y_2O_3 und SiO_2 von auch während des drucklosen Sinterns bei niedrigeren Sintertemperaturen beobachtet. Daraus resultieren nicht vollständig verdichtete Sinterkörper. Bei der Anwendung eines Gasdrucksinterprozesses von gekapselten Proben traten diese jedoch nicht auf und es konnten vollständig verdichtete Proben hergestellt werden [93].

5.4 Mikrostrukturentwicklung

Die mechanischen Eigenschaften des Siliziumnitrides sowie der Siliziumkarbidwerkstoffe werden in großem Maße von der Mikrostruktur beeinflusst [116,123,127]. Durch das stängelförmige Kornwachstum lässt sich ein ausgeprägtes R-Kurvenverhalten von Siliziumnitridkeramiken beobachten [68]. Die Gefügemorphologie wird wiederum von den Sinteradditiven, den Sinterbedingungen und im Falle der Kompositwerkstoffe von der Art und Menge des zugegebenen Siliziumkarbides bestimmt. Die Mikrostruktur von Siliziumnitridkeramiken mit einem Additivsystem, bestehend aus Aluminiumoxid und Yttriumoxid, ist gut beschrieben [116,132]. Aus diesem Grund soll in der vorliegenden Arbeit der Fokus auf der Beschreibung des Einflusses der Siliziumkarbidkörner auf die Siliziumnitridmikrostruktur liegen.

Bei der Mikrostrukturuntersuchung der Kompositwerkstoffe zeigt sich, dass das Siliziumkarbid homogen verteilt in der Mikrostruktur vorliegt. Eine Unterscheidung der Siliziumkarbid- und Siliziumnitridkörner kann durch eine EDX-Analyse vorgenommen werden, indem die Kohlenstoff beinhaltenden Phasen kenntlich gemacht werden.

Alternativ dazu ist es möglich, über einen Plasmaätzprozess die unterschiedlichen Gefügebestandteile kenntlich zu machen. Während des Plasmaätzprozesses kommt es zum Abtrag des Siliziumnitrides auf der zuvor polierten Probe. Die resultierenden Höhenunterschiede lassen sich anschließend im Rasterelektronenmikroskop deutlich erkennen und ermöglichen so eine Unterscheidung des Siliziumnitrides und Siliziumkarbides. Aufgrund der Prozessgeschwindigkeit und der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse stellt dies die geeignetere Vorgehensweise zur Mikrostrukturanalyse dar.

Bei der Betrachtung des resultierenden Konturplots für reines Siliziumnitrid zeigt sich eine trimodale Verteilung der Kornformen mit großen Streckungsgraden und Kornlängen. Während des Sinterprozesses von Siliziumnitridkeramiken wird im ersten Schritt eine Umwandlung von α- zu β-Siliziumnitrid vollzogen. Nach dem Umwandlungsschritt kommt es in einer zweiten Phase zur Auflösung von kleinen und einer Diffusion hin zu größeren β-Siliziumnitridkörnern. Die resultierenden Streckungsgrade sind dabei abhängig vom Anteil der zur Verfügung stehenden Glasphase [7,133]. Die Umwandlung des α-Siliziumnitrides in β-Siliziumnitrid hat einen entscheidenden Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften [134]. Aus diesem Grund wurden röntgenographische Untersuchungen durchgeführt. Die in Kapitel 3.2.4 dargestellten Spektren der Siliziumnitridsinterkörper zeigen eine reine β-Siliziumnitridphase. Es hat somit eine vollständige Umwandlung stattgefunden, wodurch der Einfluss einer nicht vollständigen Umwandlung auf die mechanischen Eigenschaften ausgeschlossen werden.

Die Mikrostrukturanalyse der Kompositwerkstoffe zeigt einen deutlichen Einfluss des Siliziumkarbides auf das entstehende Gefüge des Siliziumnitrides. In Abbildung 58 sind die REM-Bilder der Mikrostruktur eines Kompositen mit einem SiC-Gehalt von 10 Vol.% einem Kompositen mit 50 Vol.-% SiC gegenübergestellt. Die Siliziumkarbidkörner liegen fein dispergiert in der Siliziumnitridmatrix vor. Während des Sinterprozesses stellen sie ein Hindernis für das Kornwachstum der Siliziumnitridkörner dar [60]. So führt eine Erhöhung des Silizumkarbidgehaltes zu einer Reduktion der Bereiche, in denen ein ungehindertes Siliziumnitridkornwachstum stattfinden kann. Dies lässt sich deutlich in Abbildung 58 erkennen.

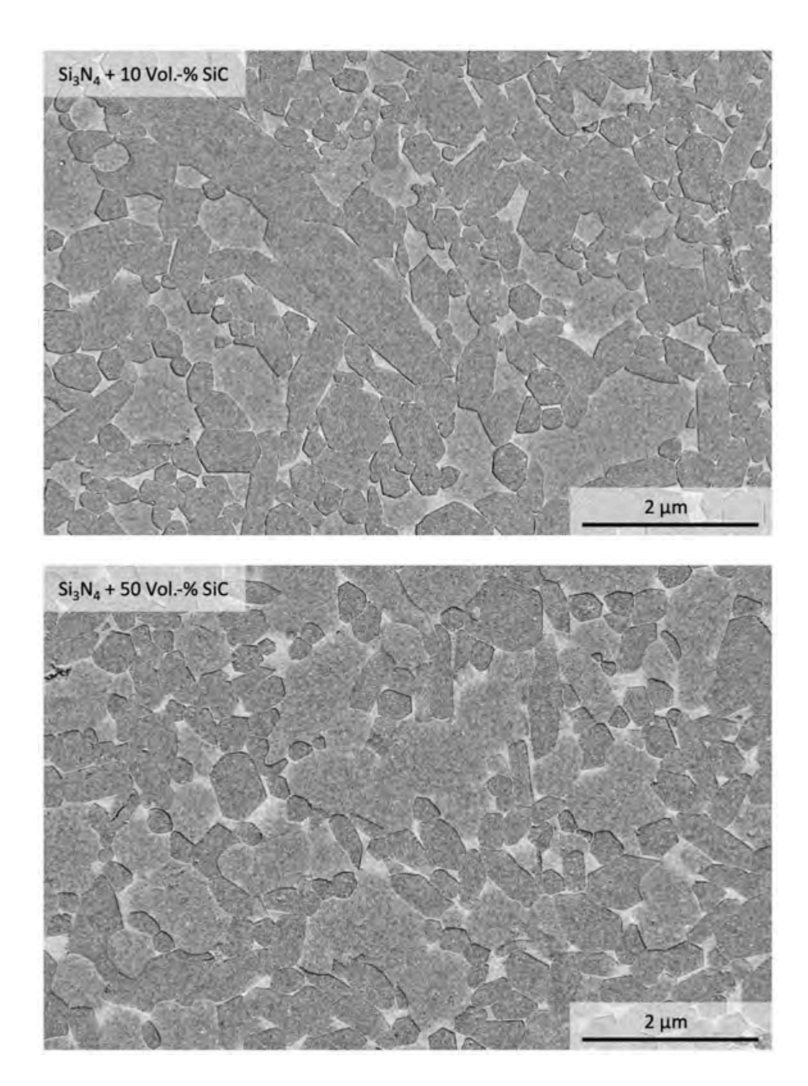


Abbildung 58: Gegenüberstellung der REM-Bilder der Mikrostruktur von Kompositen mit 10 Vol.-% und 50 Vol.-% SiC

Die Siliziumnitridkörner sind bei dem Kompositen mit 50 Vol.-% SiC deutlich kleiner als bei der Variante mit 10 Vol.-% SiC. Bei einer Erhöhung des SiC-

Gehaltes liegen die SiC-Körner nicht mehr einzeln verteilt, sondern zunehmend als zusammenhängende Cluster von mehreren Körnern vor.

Es kommt zu einer sterischen Behinderung des Siliziumnitridkornwachstums durch das Siliziumkarbid. Das Kornwachstum von Siliziumnitrid geht im Allgemeinen von den β-Körnern aus. Das verwendete Siliziumnitridpulver verfügt über einen geringen β-Phasenanteil von weniger als 5 %, wodurch Kornwachstum stattfinden kann, ohne dass sich die Körner in großem Maße gegenseitig behindern [135]. Anders verhält sich dies bei den Kompositwerkstoffen. Dort wirken die fein verteilten SiC-Körner als sterische Behinderung für das Wachstum der Siliziumnitridkörner, was in geringeren Streckungsgraden und Kornlängen resultiert.

Darüber hinaus hat das Siliziumkarbid einen Einfluss auf die Zusammensetzung der oxinitridischen Glasphase. Bei einem gleichbleibenden Glasphasenanteil führt ein steigender SiC-Gehalt zu einer Abnahme des Streckungsgrades der Körner sowie der Kornlängen. Dies lässt sich gut bei den Kompositen mit SiC-Anteilen von 10 Vol.-% bis 30 Vol.-% beobachten. Dabei verändert sich auch die Verteilung der Kornmorphologie. Ist bei 10 Vol.-% SiC noch eine breite Verteilung an Streckungsgraden und Kornlängen zu beobachten, liegt bei 30 Vol.-% eine viel engere Verteilung mit kleineren Streckungsgraden und Kornlängen vor.

Mit sinkendem Siliziumnitridgehalt in den Kompositen reduziert sich auch der Anteil an Siliziumnitrid, das in Lösung gehen kann. Damit verringert sich die Glasphasenmenge im System. Es ist bekannt, dass geringere Glasphasenanteile das Kornwachstum hemmen und zu feineren Mikrostrukturen führen, was auch im vorliegende Fall zu beobachten ist [136].

Dies erklärt auch, dass bei den erhöhten Additivgehalten der Komposite mit einem SiC-Gehalt von 40 Vol.-% und 50 Vol.-% ein Anstieg der Streckungsgrade und Kornlängen des Siliziumnitrides beobachtet werden kann. Ein höherer Additivgehalt führt zu einer Erleichterung der Umlagerungs- und Diffusionsprozesse, was sich in der Kornmorphologie des Siliziumnitrides widerspiegelt.

Ein signifikantes Kornwachstum der Siliziumkarbidkörner während des Sinterprozesses konnte nicht beobachtet werden. Dadurch bestimmt die Partikelgröße des verwendeten Siliziumkarbides die Größe der resultierenden SiC-Körner in der Mikrostruktur.

Hierfür wurden Komposite mit einem SiC-Gehalt von 20 Vol.-% hergestellt, wobei die verwendeten SiC-Pulver über unterschiedliche Partikelgrößen bzw. eine Oberfläche von 5 m^2/g, 15 m^2/g sowie 25 m^2/g verfügen. Bei einer SiC-Partikeloberfläche von 5 m^2/g weist die Korngrößenverteilung der Siliziumnitridkörner eine bimodale Verteilung mit einem zusätzlichen Anteil an Körnern mit hohen Streckungsgraden auf. Diese maximalen Streckungsgrade liegen dabei oberhalb von denen der Standardvariante mit einer SiC-Partikeloberfläche von 15 m^2/g. Das feinere SiC-Pulver mit einer Oberfläche von 25 m^2/g führt wiederum zu einer Siliziumnitridkornstruktur mit geringeren Streckungsgraden und Kornlängen. Eine kleinere Partikelgröße führt so zu kleineren und feiner verteilten Siliziumkarbidkörnern. Durch die feinere Verteilung sind die Bereiche zwischen den SiC- Körnern, in denen die Siliziumnitridkörner ungehindert wachsen können, kleiner als bei den gröberen SiC-Pulvern. Dies resultiert in der gemessenen Abnahme der Streckungsgrade und Kornlängen des Siliziumnitrides bei der Verwendung von feineren SiC-Pulvern.

Darüber hinaus unterscheiden sich die Komposite in ihrer Glasphasenzusammensetzung. Auf der Oberfläche der Siliziumkarbidpulverpartikel kommt es in Verbindung mit Luftsauerstoff zur Bildung eines Films aus SiO_2 [16]. Die Unterschiede in der Partikeloberfläche führen aus diesem Grund zu unterschiedlichen Siliziumoxidgehalten der SiC-Pulver. Im vorliegenden Fall variiert der Siliziumoxidgehalt in der Glasphase zwischen 24,5 Ma.-% bei dem Pulver mit der Pulveroberfläche von 5 m^2/g und 29 Ma.-% bei dem Pulver mit eine Oberfläche von 25 m^2/g. Dies hat einen Einfluss auf die oxinitridische Glasphase der Komposite, die sich in ihrer Zusammensetzung und in ihrem Glasphasenanteil unterscheiden. Dass die Glasphasenzusammensetzung einen Einfluss auf das Kornwachstum und die Kornform des Siliziumnitrides hat, wurde von Becher et al. gezeigt [137]. In welcher Form sich die Unterschiede

in der Mikrostruktur auf die mechanischen Eigenschaften der Kompositwerkstoffe auswirken, wird in den folgenden Kapiteln dargestellt.

5.5 Mechanische Eigenschaften

In Kapitel 5.4 wurde diskutiert, in welcher Form und warum sich die Mikrostruktur des Siliziumnitrides durch die Zugabe des Siliziumkarbides verändert. Aus welchem Grund und wie die Unterschiede in der Mikrostruktur einen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der Kompositwerkstoffe haben, wird in den folgenden Kapiteln anhand verschiedener Materialkennwerte aufgezeigt.

5.5.1 Einfluss des SiC-Gehaltes auf das Elastizitätsmodul und die Härte der Kompositwerkstoffe

Der Elastizitätsmodul von reinem Siliziumnitrid unterscheidet sich mit einem Wert von 302 GPa deutlich von dem des reinen Siliziumkarbides mit 410 GPa. Die Messwerte der Kompositwerkstoffe liegen zwischen den Werten der Reinmaterialien. Mit zunehmenden Siliziumkarbidanteil steigen die E-Modulwerte proportional an. Die eingebetteten SiC-Partikel erhöhen aufgrund ihres höheren E-Moduls den Wert des Gesamtsystems. Der gleiche Effekt lässt sich im Zusammenhang mit der Glasphase beobachten, nur dass diese aufgrund ihres geringen E-Moduls den Wert des Werkstoffes senkt. Eine Erhöhung des Glasphasenanteils führt dadurch zu einer Verringerung des E-Moduls des Gesamtsystems.

Bei der Betrachtung der Messwerte zeigt sich, dass die in Kapitel 5.4 diskutierten deutlichen Unterschiede in der Mikrostruktur keinen messbaren Einfluss auf den E-Modul des resultierenden Kompositwerkstoffes zeigen.

Der E-Modulwert des Kompositwerkstoffes wird somit maßgeblich von den Werten der einzelnen Komponenten des Systems bestimmt. Dadurch ist es möglich, diesen mittels einer Mischungsregel zu beschreiben. Der Komposit besteht dabei aus dem Siliziumnitrid, dem Siliziumkarbid und der Glasphase.

Unter Berücksichtigung der Volumenanteile φ_n der einzelnen Phasen und den Ergebnissen der E-Modulmessungen von Siliziumnitrid und Siliziumkarbid lässt sich nun eine Mischungsregel aufstellen:

$$E_{Komposit} = \varphi_{Si_3N_4} * E_{Si_3N_4} + \varphi_{SiC} * E_{SiC} + \varphi_{Glas} * E_{Glas} \qquad (5\text{-}1)$$

Der für die Berechnung benötigte E-Modulwert des Y_2O_3-haltigen Aluminosilikatglases wurde aus den Arbeiten von Pomeroy und Hampshire entnommen und liegt bei 150 GPa [138]. Darüber hinaus wird auf der Basis der von Hyatt und Day durchgeführten Dichtemessungen an verschiedenen Aluminosilikatgläsern für den vorliegenden Fall eine Dichte der Glasphase von 3,3 g/cm^3 angenommen [139]. In Tabelle 11 sowie in Abbildung 59 werden die Ergebnisse der E-Modulmessungen gezeigt und denen der Berechnung gegenübergestellt.

Tabelle 11: Gegenüberstellung der Ergebnisse der E-Modulmessungen und der berechneten Werte

	Messung	Berechnung
Si_3N_4	302,58	302,58
Si_3N_4 + 10 Vol.-% SiC	308,27	311,09
Si_3N_4 + 20 Vol.-% SiC	318,66	319,68
Si_3N_4 + 30 Vol.-% SiC	331,20	328,47
Si_3N_4 + 40 Vol.-% SiC	326,75	331,72
Si_3N_4 + 50 Vol.-% SiC	339,34	339,27

Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung der mit der Formel (3-4) berechneten Werte und der Messwerte.

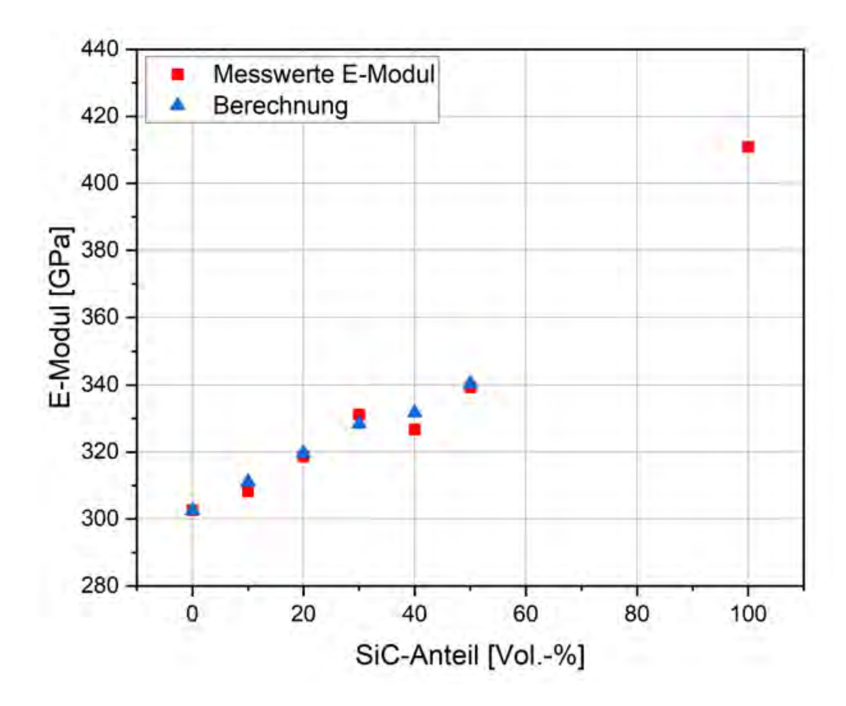


Abbildung 59: Gegenüberstellung der Ergebnisse der E-Modulmessungen und der mit der Mischungsregel berechneten Werte
Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den Messwerten und der Berechnung.

Auch bei der Betrachtung der Härte in Kapitel 4.2.2 kann ein proportionaler Zusammenhang zwischen den resultierenden Werten und dem Siliziumkarbidanteil festgestellt werden. Eine Erhöhung des Siliziumkarbidanteils der Komposite führt zu einem Anstieg der Härte. Es ist bekannt, dass die Glasphasenmenge und Glasphasenzusammensetzung einen entscheidenden Einfluss auf die Härte der Siliziumnitridkeramiken haben [30,140]. Dieser Einfluss des Glasphasenanteils auf die resultierenden Werte lässt sich auch bei der aktuellen Untersuchung erkennen. So führt eine Erhöhung des Glasphasenanteils zu einer Reduktion der Härte des Komposites.

Des Weiteren haben unter anderem die Untersuchungen von Mukhopadhyay et al. einen Zusammenhang zwischen der Siliziumnitridkorngröße und der

Härte festgestellt, wobei eine Erhöhung der Siliziumnitridkorngröße mit geringeren Härtewerten einhergeht [140,141]. Der Einfluss des Siliziumkarbides ist aufgrund des deutlich höheren Härtewertes im Vergleich zum Siliziumnitrid jedoch so groß, dass Mikrostruktureinflüsse in diesem Fall nicht signifikant sind.

In Abbildung 60 sind die Ergebnisse der E-Modul- und Härtemessungen gegenübergestellt. Hierbei wird deutlich, dass die Messwerte eine nahezu identische Abhängigkeit vom Siliziumkarbidgehalt sowie vom Glasphasenanteil zeigen.

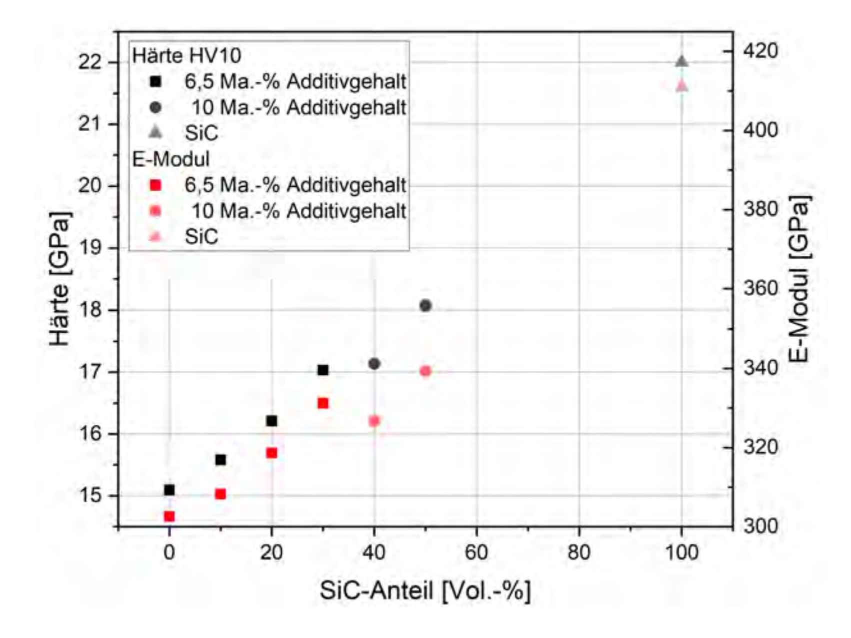


Abbildung 60: Gegenüberstellung der Ergebnisse der E-Modul- und Härtemessungen in Abhängigkeit vom Siliziumkarbidgehalt

So lässt sich auch in diesem Fall die Mischungsregel anwenden, womit sich folgende Formel ergibt:

$$HV_{Komposit} = \varphi_{Si_3N_4} * HV_{Si_3N_4} + \varphi_{SiC} * HV_{SiC} + \varphi_{Glas} * HV_{Glas} \quad (5\text{-}2)$$

Der Härtewert der Glasphase wird dabei auf Basis der Messwerte von Hyatt und Day abgeschätzt, wobei hier ein Wert von 7,6 GPa angenommen wird [139].

Betrachtet man die Gegenüberstellung der berechneten Werte und der Messwerte in Abbildung 61, wird die gute Übereinstimmung zwischen den Messwerten und der Berechnung deutlich.

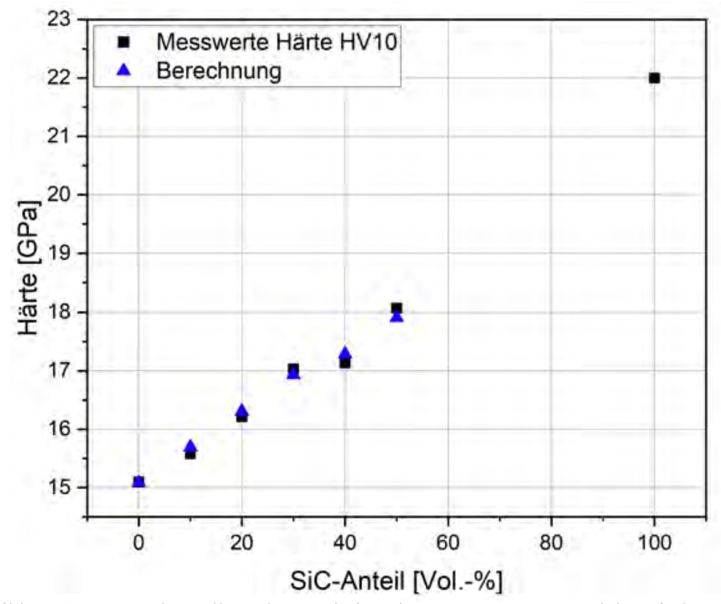


Abbildung 61: Gegenüberstellung der Ergebnisse der Härtemessungen und der mit der Mischungsregel berechneten Werte
Es besteht eine gute Übereinstimmung zwischen den Messwerten und den berechneten Werten.

Die Mischungsregel ermöglicht es mit den E-Modul- bzw. Härtewerten und unter der Berücksichtigung der Volumenanteile, die Werkstoffeigenschaften des resultierenden Kompositwerkstoffes vorauszusagen.

5.5.2 Einfluss des Siliziumkarbides auf die Bruchzähigkeit und das R-Kurvenverhalten der Kompositwerkstoffe

Zur Bestimmung der Bruchzähigkeit wird in der vorliegenden Arbeit neben der DCDC- und SEVNB-Methode die ICL-Methode angewandt. Bei der Bruchzähigkeitsbestimmung über die ICL-Methode (Indentation Crack Length) werden die bei der Vickershärtemessung entstehenden Risse an den Eindrucksspitzen vermessen und anhand dieser wird die Bruchzähigkeit des Werkstoffes bestimmt [61]. Die Auswertung erfolgt nach den in Kapitel 3.3.4.1 dargestellten Formeln nach Anstis et al. und Niihara et al.. Betrachtet man nun die Ergebnisse aus Kapitel 4.2.2, zeigt sich ein linearer Zusammenhang zwischen dem SiC-Gehalt und den Bruchzähigkeitswerten, die mit zunehmendem SiC-Anteil abnehmen.

Dieser Trend lässt sich auch bei den SEVNB- und DCDC-Messungen beobachten. Deren Ergebnisse zeigen jedoch erhöhte Bruchzähigkeitswerte bei den Varianten mit einem SiC-Gehalt von 40 Vol.-% und 50 Vol.-%, welche über einen erhöhten Additivgehalt verfügen. Dies lässt sich in den Ergebnissen der ICL-Methode in Kapitel 4.2.2 nicht beobachten.

Dabei ist zu beachten, dass bei der Bruchzähigkeitsbestimmung über die ICL-Methode die Form des Risses berücksichtigt werden muss, der sich unter dem Härteeindruck bildet. Hierbei können halbkreisförmige Risse (HP) oder sich an der Oberfläche radial ausbildende Palmqvist-Risse (PR)auftreten [61]. Die Rissform lässt sich nach Niihara et al. anhand des vorliegenden c/a-Verhältnisses abschätzen und sie bestimmt, welche Auswerteformel zur Anwendung kommt [108]. In Abbildung 62 sind die Ergebnisse der unterschiedlichen Auswertemethoden bei einer Prüflast von 10 kp gegenübergestellt. Darüber hinaus sind die c/a-Verhältnisse dargestellt. Hierbei wird deutlich, dass bei den Kompositen mit 40 Vol.-% und 50 Vol.-% die c/a-Verhältnisse deutlich oberhalb von 2,5 liegen. Es ist somit auch eine Auswertung nach der Formel für halbkreisförmige Risse möglich. Die resultierenden Werte (Niihara HP) sind in Abbildung 62 als rote Dreiecke eingezeichnet. Bei c/a-Verhältnissen zwischen 2,5 und 3,5 ist es nicht eindeutig, welches Risssystem vorliegt.

Es ist zu vermuten, dass bei SiC-Gehalten von 40 Vol.-% und 50 Vol.-% eine Änderung der Rissform auftritt. Unter dieser Annahme zeigen die Ergebnisse den gleichen Trend wie SEVNB- und DCDC-Messungen.

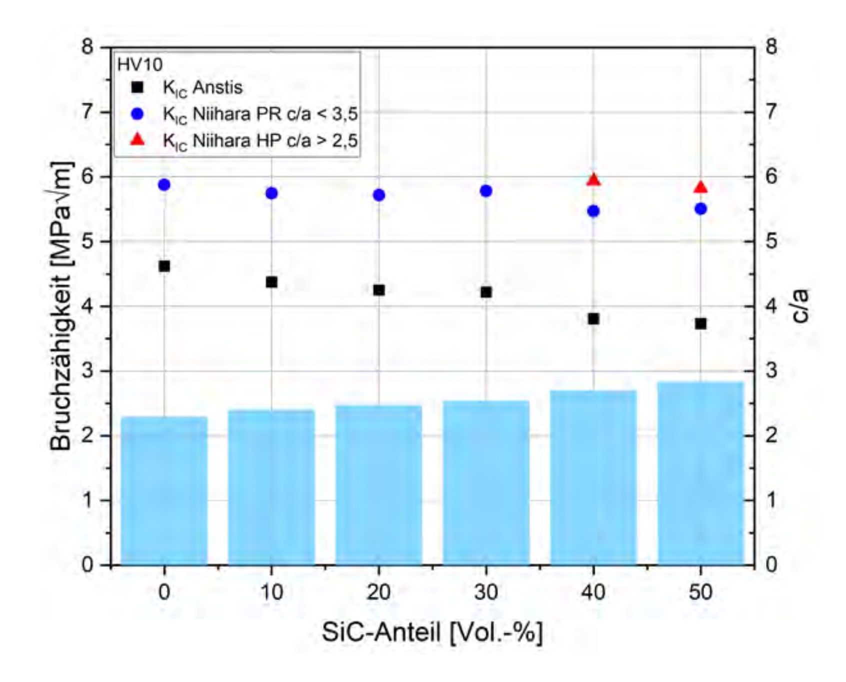


Abbildung 62: Darstellung der Bruchzähigkeit, die mittels der ICL-Methode bei einer Prüfkraft von 10 kp bestimmt und nach Anstis und Niihara ausgewertet wurde
Die blauen Balken stellen das c/a-Verhältnis dar.

Es ist zu beachten, dass sich mit der ICL-Methode nur eine qualitative Aussage treffen lässt und eine Bestimmung der exakten Werte der Bruchzähigkeit nicht möglich ist. Ursache hierfür ist auch das ausgeprägte R-Kurvenverhalten des Siliziumnitrides. Dies bedeutet, dass es bei fortschreitender Rissverlängerung Δa zu einem Anstieg des kritischen Spannungsintensitätsfaktors K_R kommt.

Die SEVNB-Ergebnisse in Kapitel 4.2.3.1 zeigen, dass sich die Rissfront erst bei Rissverlängerungen von $\Delta a > 250$ µm vollständig ausgebildet hat und die

Plateauwerte der R-Kurve erreicht werden. Die gemessenen Risslängen bei einer Prüfkraft von 10 kp liegen jedoch im Bereich von 60 µm bis 100 µm, wodurch das R-Kurvenplateau nur annähernd erreicht wird.

Die Bestimmung der exakten Bruchzähigkeitswerte und des R-Kurvenverhalten ermöglicht einerseits die Compliance-Methode, bei der anhand von SEVNB-Proben der R-Kurvenanstieg bei kurzen Rissverlängerungen bestimmt werden kann, und andererseits die DCDC-Methode, bei der die Bestimmung des Verlaufes des Spannungsintensitätsfaktors bei großen Rissverlängerungen optisch erfolgt.

In Abbildung 63 werden mit der Compliance-Methode ermittelte Risswiderstandskurven einer reinen Siliziumnitridkeramik und eines Komposites mit einem Anteil von 20 Vol.-% SiC dargestellt. Die Risswiderstandswerte des Komposites liegen dabei deutlich unter denen des reinen Siliziumnitrides. Wird nun eine Kurve durch die Datenpunkte gelegt, zeigt diese in ihrer Form eine sehr gute Übereinstimmung für beide Varianten, bei dem Komposit ist sie jedoch in Richtung geringere Werte verschoben.

Dies lässt sich anhand der Verstärkungsmechanismen erklären, die für das R-Kurvenverhalten verantwortlich sind. Der R-Kurvenverlauf kann in drei Stadien unterteilt werden. Je nach Rissfortschritt dominieren unterschiedliche Mechanismen, die das R-Kurvenverhalten beeinflussen. In Abbildung 63 sind die drei Stufen der R-Kurvenentwicklung kenntlich gemacht.

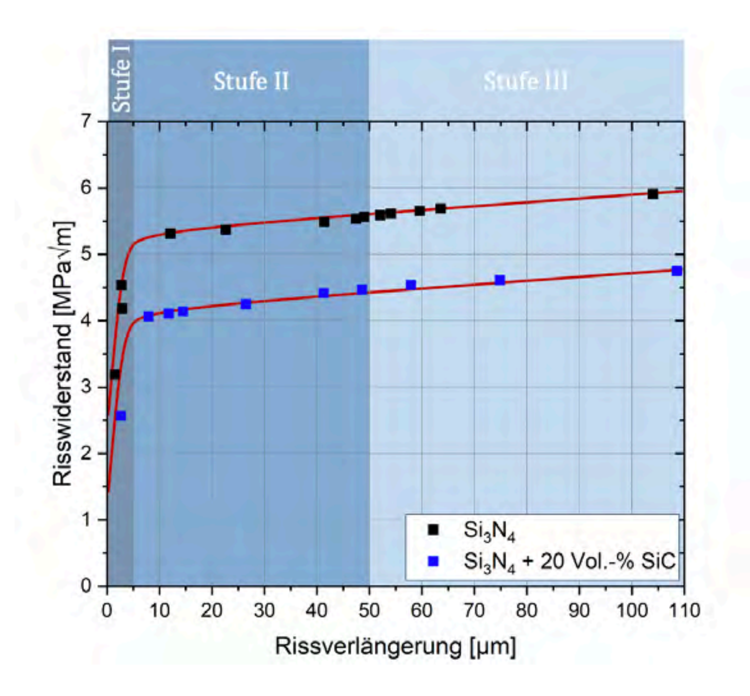


Abbildung 63: Darstellung der verschiedenen Stufen der R-Kurve anhand der SEVNB-Messung von reinem Siliziumnitrid und eines Kompositen mit 20 Vol.-% SiC
Die Risswiderstandsmechanismen, die für den Anstieg der R-Kurve verantwortlich sind, unterscheiden sich zwischen den einzelnen Stufen.

Stufe I zeigt den stärksten Anstieg der Bruchzähigkeit mit zunehmender Risslänge. Der bestimmende Mechanismus sind in diesem Fall elastische Brücken, die durch die stängelförmigen Siliziumnitridkörner gebildet werden [72,142]. Hierbei sind die senkrecht zum Riss angeordneten Siliziumnitridkörner von entscheidender Bedeutung. Diese überbrücken den Riss und verhalten sich wie eine elastische Feder [68]. Ein Riss, der sich bei einer anliegenden Spannung durch den Werkstoff bewegt, verläuft bevorzugt durch die Matrixbereiche, die eine geringe Bruchzähigkeit aufweisen. Als Matrix werden in diesem Fall die Glasphase und die nicht senkrecht zur Rissfront stehenden Siliziumnitridkörner bezeichnet. Die Festigkeit dieser Matrix bestimmt den Startwert der R-Kurve, welche als intrinsische Zähigkeit K_{I0} bezeichnet wird [72]. Die hohe Bruchzähigkeit der senkrecht zum Riss stehenden Siliziumnitridkörner führt

dazu, dass eine Rissüberbrückung stattfindet. Hierbei gilt $K_{Iappl} < K_{Ic,Korn}$. Aufgrund der höheren Festigkeit des Korns im Vergleich zur Matrix kommt es zu einem Rissverlauf entlang der Korn-Matrix-Grenze. [72]. Wenn bei einer weiteren Lasterhöhung die Festigkeit des Siliziumnitridkornes erreicht wird, kommt es zum Bruch des Korns [116].

In Abbildung 64 ist die REM-Bildaufnahme einer elastischen Brücke in einem Kompositwerkstoff dargestellt. An der elastischen Brücke lassen sich zwei senkrecht stehende Siliziumnitridkörner erkennen, die in der Abbildung grün gekennzeichnet sind.

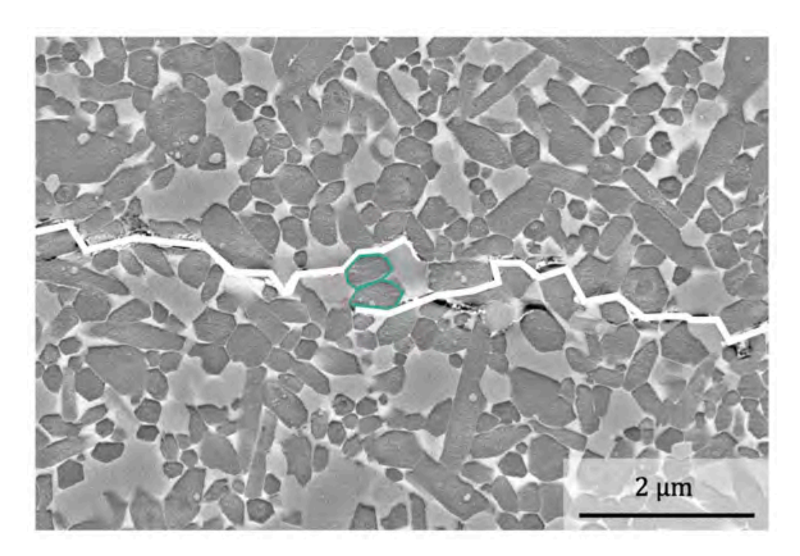


Abbildung 64: Darstellung einer elastischen Brücke in einem Si_3N_4/SiC – Kompositwerkstoff Die an der elastischen Brücke senkrecht stehenden Si_3N_4-Körner sind grün gekennzeichnet.

Bei der Betrachtung der REM-Aufnahmen des Risses in Abbildung 45 und Abbildung 64 wird deutlich, dass der Riss durch die oxinitridische Glasphase an den Körnern entlang oder teilweise durch die Siliziumnitridkörner verläuft. Ein Rissverlauf durch ein Siliziumkarbidkorn kann nicht beobachtet werden. Wie in der schematischen Darstellung in Abbildung 65 zu sehen ist, verläuft

der Riss an der Grenzfläche zwischen der Matrix und den SiC-Körnern. Siliziumkarbid verfügt über Körner ohne Vorzugsrichtung, Rissüberbrückungen sind somit unwahrscheinlicher. Elastische Brücken an SiC-Körnern treten aus diesem Grund nicht auf.

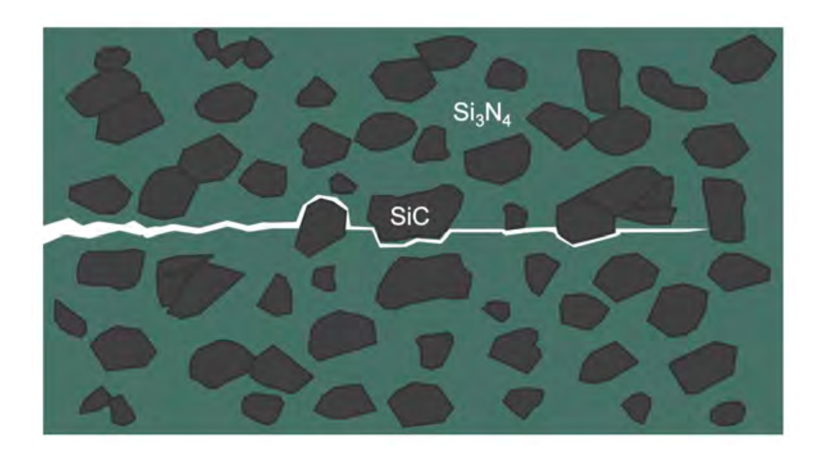


Abbildung 65: Schematische Darstellung des Rissverlaufes durch den Kompositwerkstoff Die SiC-Körner werden von dem Riss umgangen.

Da man von einer isotropen Ausrichtung der Siliziumnitridkörner ausgehen kann, gibt es eine von der Risslänge abhängige Wahrscheinlichkeit, dass ein Korn senkrecht zur Rissflanke ausgerichtet ist und als Rissüberbrückung wirken kann. Werden nun Siliziumkarbidkörner der Matrix hinzugefügt, welche wie beschrieben keine Rissüberbrückung zeigen, sinkt der flächenmäßige Anteil des Siliziumnitrides in der Rissflanke. Damit geht eine Reduktion der rissüberbrückenden Siliziumnitridkörner einher. So führt eine Erhöhung des Siliziumkarbidanteils zu einer geringeren Anzahl an elastischen Brücken, was wiederum zu einer Reduktion des R-Kurvenanstiegs in Stufe I führt. Dies ist eine Ursache für die Abnahme der Bruchzähigkeitswerte mit steigendem Siliziumkarbidgehalt. Bei einer voranschreitenden Rissfront bleiben die als Brückenelemente dienenden Si_3N_4-Körner in der Rissöffnung zurück. Mit dem Rissfortschritt steigt durch die zunehmende Rissöffnung die Spannung an diesen Körnern an, bis es zu einem Versagen der Körner kommt [72]. Es bildet

sich ein Gleichgewicht aus neu erzeugten Brücken an der Rissspitze und versagenden Brücken entfernt von der Rissspitze aus. Ist dieses Gleichgewicht erreicht, kommt es zu der beobachteten Abflachung der R-Kurve bei geringen Rissverlängerungen. Die in Stufe I zu erreichenden Bruchzähigkeitswerte werden somit durch die senkrecht stehenden Siliziumnitridkörner bestimmt, die keine Ablösung zwischen Glasphase und den Körnern zeigen und so elastische Brücken erzeugen.

Neben der Anzahl an wirkenden elastischen Brücken hat die Grenzflächenfestigkeit zwischen der Glasphase und den Körnern einen entscheidenden Einfluss auf das Risswachstumsverhalten [22]. Elastische Brücken bilden sich auch an Körnern, bei denen eine Rissablenkung an der Kornoberfläche auftritt und die so eine teilweise Ablösung des Korns von der Matrix (debonding) zeigen. Der dabei abgeknickte Riss hält größere Belastungen aus als die Rissfront, die weiter voranschreitet und wodurch sich elastische Brücken ausbilden. Auch diese elastischen Brücken mit debonding haben einen verstärkenden Effekt und bestimmen das R-Kurvenverhalten in Stufe II [142]. Tritt ein Riss mit einem Winkel θ auf ein Siliziumnitridkorn und es liegt eine hohe Korngrenzfestigkeit vor, verläuft der Riss durch das Korn. Bei einer geringeren Grenzflächenfestigkeit kommt es jedoch unter dem gleichen Winkel θ zu einer Ablenkung des Risses an dem Siliziumnitridkorn und einem Risswachstum an der Grenzfläche zwischen dem Korn und der Glasphase. Der Winkel, bei dem eine Rissablenkung auftritt, ist materialspezifisch und wird unter anderem von der Glasphasenzusammensetzung bestimmt [22].

Im Fall der Kompositwerkstoffe muss hierbei eine Betrachtung der Grenzflächenfestigkeit an den Siliziumnitridkörnern und den Siliziumkarbidkörnern vorgenommen werden.

Wie beschrieben und in Abbildung 45 deutlich zu erkennen ist, verläuft der Riss entlang der SiC-Körner, anstatt hindurch. Daraus lässt sich schließen, dass die Grenzflächenfestigkeit unterhalb der Festigkeit der SiC-Körner liegt.

An der Grenzfläche zu den Siliziumkarbidkörnern kommt darüber hinaus noch ein zweiter Aspekt zum Tragen. Betrachtet man die Wärmeausdehnungskoeffizienten in Tabelle 9, wird deutlich, dass das Siliziumkarbid über einen

deutlich größeren Wärmeausdehnungskoeffizient verfügt. Die Wärmeausdehnungskoeffizienten von Siliziumnitrid sind dabei von der Additivzusammensetzung abhängig und liegen im Bereich von $3{,}1 - 3{,}6 \times 10^{-6}/\mathrm{K}$ [4,143].

Tabelle 12: Wärmeausdehnungskoeffizient für Si_3N_4 und SiC [39,143]

	Wärmeausdehnungskoeffizient [10^{-6}/K]
Siliziumnitrid	3,1 – 3,6
Siliziumkarbid	4,3

Diese Unterschiede führen im Abkühlschritt des Sinterprozesses dazu, dass sich die SiC-Körner stärker als das sie umgebende Siliziumnitrid zusammenziehen. Bei Raumtemperatur stehen dadurch die Grenzflächen zu den Siliziumnitridkörnern unter Zugspannung. Schematisch ist dies in Abbildung 66 dargestellt.

Aus diesem Grund ist davon auszugehen, dass der vorliegende Spannungszustand neben der Grenzflächenfestigkeit ein entscheidender Einflussfaktor für das Rissausbreitungsverhalten an den Grenzflächen zu den Siliziumkarbidkörnern ist.

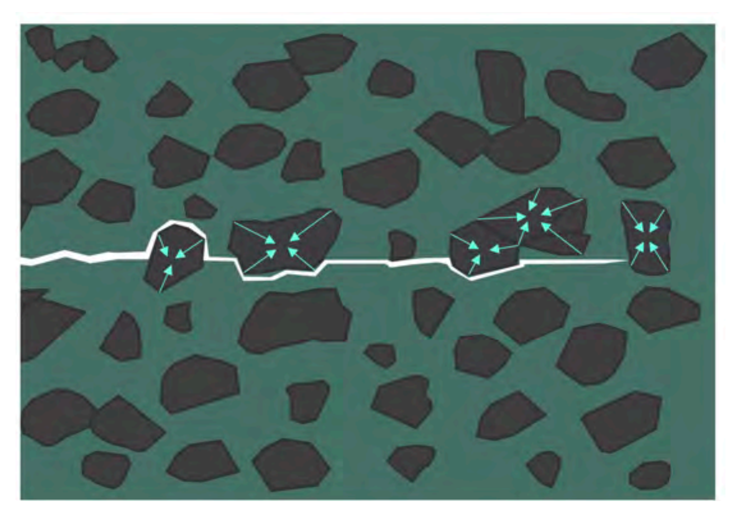


Abbildung 66: Schematische Darstellung des Risswachstumsverhaltens an den unter Zugspannung stehenden SiC-Körnern
Die Zugspannung ergibt sich aus Unterschieden in den Wärmeausdehnungskoeffizienten von Si_3N_4 und SiC.

An den Siliziumnitridkörnern treten hingegen sowohl intergranulare als auch transgranulare Risse auf. Würde reines transgranulares Risswachstum vorliegen, so würde der Riss, ohne abgelenkt zu werden, senkrecht zur Belastungsrichtung durch das Material verlaufen.

Intergranulares Risswachstum ist wiederum Voraussetzung für die Verstärkungsmechanismen, die das R-Kurvenverhalten in Stufe III bestimmen. Diese Rissflankeneffekte treten bei großen Risslängen ab 50 µm auf. Dabei werden Körner aus der Matrix herausgezogen (Pullout). Darüber hinaus bilden sich Reibbrücken, bei denen durch die Verzahnung von Körnern Reibeffekte an den Kornflanken auftreten. Diese Effekte treten auch bei den hergestellten Werkstoffen auf. In Abbildung 67 ist der Rissverlauf eines Komposites mit 20 Vol.-% SiC dargestellt, in dem der zerklüftete Rissverlauf mit Reibbrücken deutlich zu erkennen ist.

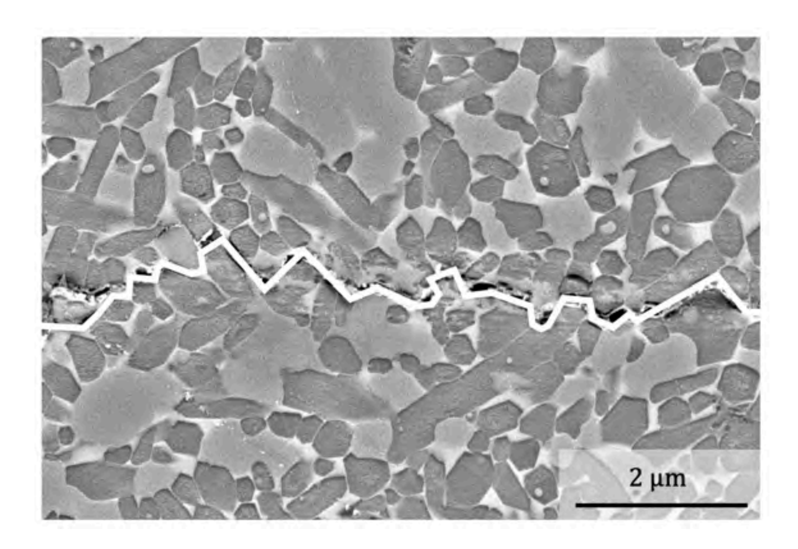


Abbildung 67: REM-Bild des Rissverlauf in einem Kompositen mit 20 Vol.-% SiC
Der Rissverlauf ist mit einer weißen Linie kenntlich gemacht.

Ob der Riss entlang der Grenzfläche zwischen Korn und Glasphase verläuft, ist neben der Grenzflächenfestigkeit von der Gestalt der vorliegenden Körner abhängig. Für eine Rissablenkung müssen dementsprechend große Streckungsgrade und Längen der Körner vorhanden sein.

Wie in Kapitel 5.4 dargestellt, verfügt Siliziumnitrid über die größten Streckungsgrade und Kornlängen der untersuchten Werkstoffe. Im Vergleich dazu zeigt sich bei den Kompositwerkstoffen, dass eine Zugabe von Siliziumkarbid, bei einer gleichbleibenden Additivmenge, zu deutlich geringeren Streckungsgraden und Längen der Siliziumnitridkörner führt. Diese Unterschiede in der Mikrostruktur wirken sich auf das R-Kurvenverhalten der resultierenden Werkstoffe aus.

Nachdem Verstärkungsmechanismen dargestellt wurden, die in den entwickelten Kompositwerkstoffen auftreten, folgt nun die Betrachtung des daraus resultierenden Risswachstumsverhaltens. Um dieses untersuchen zu können, wurde eine Methode entwickelt, die es ermöglicht, die auftretenden Rissablenkungen zu quantifizieren. Dabei wird der Rissverlauf in x/y-Daten überführt,

die Rissmittelachse ermittelt und anschließend die Abweichung des Rissverlaufes von der Mittelachse bestimmt. Die resultierenden Histogramme sind in Abbildung 46, Abbildung 47sowie Abbildung 48 dargestellt. Sie ermöglichen eine Quantifizierung der Rissablenkung und so einen Vergleich des Rissausbreitungsverhaltens der entwickelten Werkstoffe.

Die Siliziumnitridkeramik, deren Mikrostruktur die größten Streckungsgrade und Kornlängen aufweist, zeigt auch die größten Rissablenkungen. Diese maximalen Rissabweichungen von der Mittelachse liegen bei 2 µm. Im Vergleich dazu zeigen die Risse der Kompositwerkstoffe mit zunehmendem Siliziumkarbidgehalt geringere Rissablenkungen. So liegt die Ablenkung bei einem Siliziumkarbidgehalt von 30 Vol.-% bei lediglich 1,25 µm. Es ist anzunehmen, dass die Unterschiede in der Kornform hierbei eine entscheidende Rolle spielen. Die größeren Kornlängen und Streckungsgrade erhöhen die Wahrscheinlichkeit der Rissablenkung. Trifft der Riss hingegen in einem Kompositwerkstoff auf ein SiC-Korn, so wird dieses auf Grund der geringen Grenzflächenfestigkeit auf dem kürzesten Weg umgangen. Die Rissablenkung entspricht in diesem Fall der halben Partikelgröße, wobei die durchschnittliche Partikelgröße des SiC-Pulvers UF-15 vor der Pulveraufbereitung bei d_{50}=0,75 µm liegt.

Die Art und Ausprägung der auftretenden Risswiderstandsmechanismen und das daraus resultierende Risswachstumsverhalten bestimmt den Verlauf der Risswiderstandskurve. In Abbildung 68 sind die R-Kurven von Siliziumnitrid und einem Kompositen mit 30 Vol.-% SiC gegenübergestellt. Dargestellt sind die Ergebnisse der optischen Messungen über die DCDC-Methode und die mit der Compliance-Methode an SEVNB-Proben ermittelten Werte. Dabei ist zu beachten, dass die Compliance-Methode nur Ergebnisse für geringe Rissverlängerungen liefert. Die DCDC-Methode besitzt hingegen erst bei größeren Rissverlängerungen eine Gültigkeit. Die Messungen ergänzen sich somit und lassen eine Betrachtung des gesamten R-Kurvenverlaufes zu. Hierbei ist hervorzuheben, dass die unterschiedlichen Messmethoden eine sehr gute Übereinstimmung zeigen.

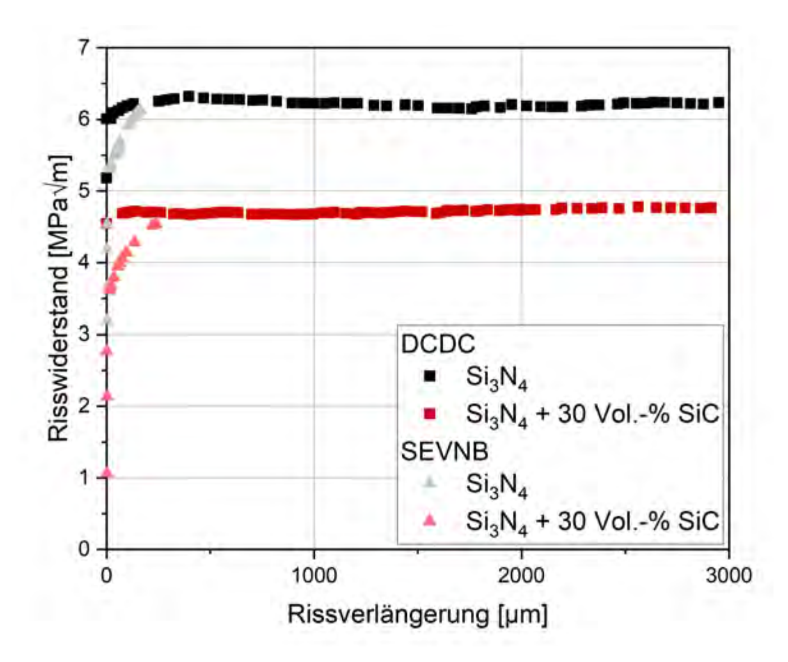


Abbildung 68: Gegenüberstellung der mit der DCDC- und der SEVNB -Methode ermittelten R-Kurvenverläufe von Siliziumnitrid und einem Kompositen mit 30 Vol.-% SiC
Beide Methoden zeigen eine sehr gute Übereinstimmung.

Bisher wurden Risswiderstandsmechanismen von einer Siliziumnitridkeramik und von Kompositen diskutiert, die über die gleiche Additivzusammensetzung und Additivmenge verfügen.

Zur Verdichtung von Kompositen mit Siliziumkarbidgehalten >30 Vol.-% sind jedoch erhöhte Additivanteile von 10 Ma.-% erforderlich, um eine vollständige Verdichtung zu erzielen. In Abbildung 69 sind exemplarische R-Kurven aus DCDC-Messungen gegenübergestellt.

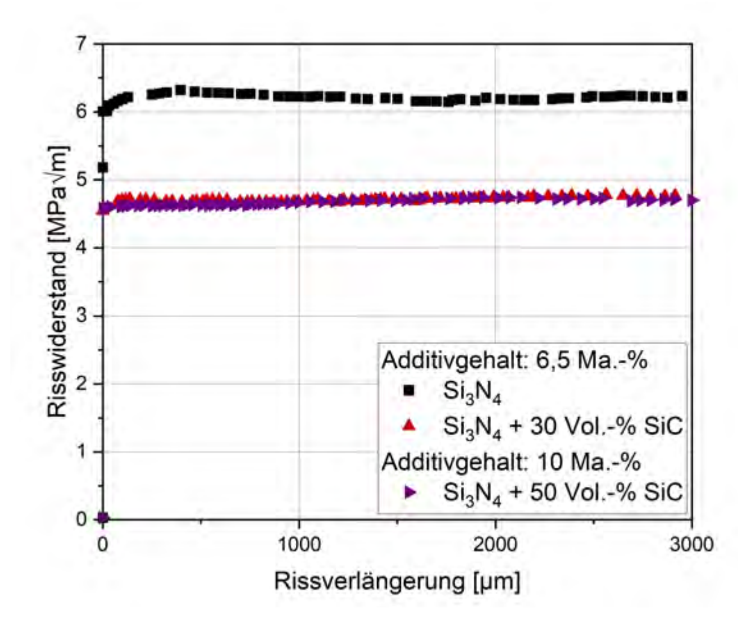
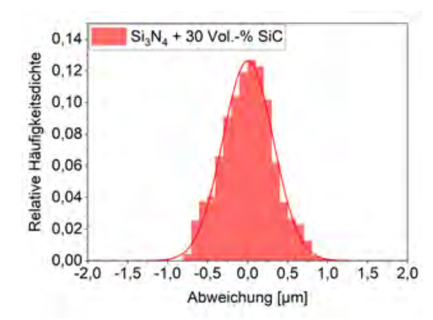


Abbildung 69: R-Kurvenverläufen von Siliziumnitrid und Kompositwerkstoffen mit 30 Vol.-% und 50 Vol.-% SiC
Die Kurven der Komposite liegen trotz der Unterschiede im SiC-Anteil übereinander, da sich die Additivanteile unterscheiden.

Trotz deutlich höherem Siliziumkarbidgehalt liegt die Kurve des Komposites mit 50 Vol.-% SiC auf der Kurve der Variante mit 30 Vol.-% SiC und zeigt somit eine vergleichbare Bruchzähigkeit. Ursächlich hierfür ist der erhöhte Additivgehalt, der sich auf die Mikrostruktur auswirkt und dadurch das Risswachstumsverhalten beeinflusst. Dies zeigt sich deutlich in den Rissablenkungen, welche in Abbildung 70 dargestellt sind. Die Rissablenkungen des Kompositwerkstoffes mit 50 Vol.-% erreichen Werte von bis zu 1,5 µm und verfügen darüber hinaus über eine breitere Verteilung als die der Keramik mit 30 Vol.-% SiC.



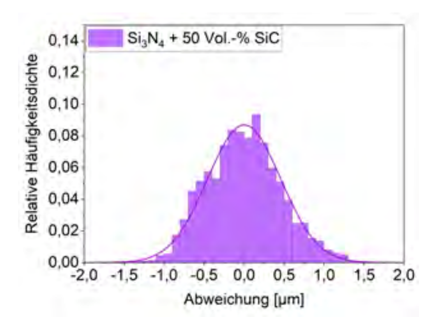


Abbildung 70: Darstellung der Rissabweichung von der Mittelachse und der resultierenden Normalverteilung für zwei Kompositwerkstoffe mit 30 Vol.-% bzw. 50 Vol.-% SiC
Die Unterschiede im Additivgehalt haben Einfluss auf den Rissverlauf.

Dass die Werkstoffe trotz dieser Unterschiede einen nahezu identischen R-Kurvenverlauf zeigen, liegt an zwei gegenläufigen Effekten. So führt die Erhöhung des SiC-Gehaltes zu einer Erniedrigung des R-Kurvenplateaus, da sich an den Siliziumkarbidkörner, wenn überhaupt, nur in geringem Maße Risswiderstandsmechanismen ausbilden. Die Ursache hierfür sind die geringen Größen der SiC-Körner. So hat Lange gezeigt, dass erst ab einer gewissen kritischen Korngröße des Siliziumkarbides diese wirksam werden [51].

Demgegenüber führt der erhöhte Additivgehalt zu einer Veränderung der Siliziumnitridmikrostruktur mit größeren Streckungsgraden der Körner und größeren Kornlängen. Es kommt darüber hinaus zu einer Veränderung der Glasphasenzusammensetzung.

Damit einhergehend wird es zu einer wenn auch geringen Veränderung der Glasphasenfilmdicke zwischen den Körnern kommen, da Untersuchung gezeigt haben, dass bei einer vollständigen Benetzung der Körner mit der Flüssighase, die Filmdicke von der Zusammensetzung und nicht von dem Anteil der Flüssigphase bestimmt wird [28,144–146]. Deshalb ist davon auszugehen, dass eine Erhöhung des Glasphasenanteils zu einer Vergrößerung der Trippelpunkte führt.

Nachdem der Einfluss des Siliziumkarbides auf das R-Kurvenverhalten im Allgemeinen dargestellt wurde, soll nun der Einfluss der Partikeloberfläche bzw. der Partikelgröße diskutiert werden. Die bisher gezeigten Untersuchungen erfolgten an Kompositen, welche mit einem Siliziumkarbidpulver hergestellt wurden, das über eine Partikeloberfläche von 15 m^2/g verfügt. Die in Kapitel 4.2.3.1 und 4.2.3.2 dargestellten resultierenden R-Kurven der DCDC- wie auch der Compliance-Methode zeigen nur einen geringen Unterschied zwischen den verschiedenen Kompositen. Bei beiden Untersuchungsmethoden liegen die R-Kurven der Komposite mit einer SiC-Partikeloberfläche von 5 m^2/g und 15 m^2/g im Rahmen der Messgenauigkeit aufeinander. Das feinere SiC-Pulver mit einer Partikeloberfläche von 25 m^2/g zeigt dagegen in geringem Maße höhere Werte. Betrachtet man nun die Rissabweichungen für diese Komposite (Abbildung 48), so liegen die Kurven für die Komposite mit 5 m^2/g und 15 m^2/g wiederum im Rahmen der Messgenauigkeit übereinander. Im Vergleich dazu zeigt der Komposit mit dem feinen SiC-Pulver (25 g^2/m) eine deutlich breitere Verteilung. Es ist zu vermuten, dass die größeren Rissablenkungen zu der beobachteten, erhöhten Bruchzähigkeit führen. Dies lässt sich mit der Siliziumnitridmikrostruktur erklären, die, wie in Kapitel 4.1.5 gezeigt, bei dem Kompositen mit einer Partikeloberfläche von 25 m^2/g über größer Kornlängen verfügt. Darüber hinaus könnte die veränderte Glasphasenzusammensetzung aufgrund des erhöhten Siliziumoxidgehaltes dieses Kompositen zu dem beobachteten Risswachstumsverhalten mit größeren Rissablenkungen beitragen.

Im Allgemeinen lässt sich jedoch festhalten, dass das R-Kurvenverhalten bzw. die Bruchzähigkeit vor allem vom Anteil des Siliziumkarbides und der Partikelanzahl bei gleichem Volumenanteil bestimmt wird.

5.5.3 Werkstoffverhalten unter schwellender Belastung

In Kapitel 5.5.2 werden das R-Kurvenverhalten und die Risswiderstandsmechanismen bei einer konstanten Last bzw. einer konstanten Lasterhöhung diskutiert. An dieser Stelle folgt nun die Betrachtung unter einer schwellenden Belastung. Die Betrachtung der Risswiderstandskurve unter einer wechselnden Last ermöglicht eine Vorstellung über die in der Rissflanke wirkenden

Verstärkungsmechanismen und ihren Anteil an dem R-Kurvenverhalten. Wie beschrieben, lassen sich bei den entwickelten Werkstoffen Risswiderstandsmechanismen in Form von elastischen Brücken, mit und ohne debonding, sowie Reibbrücken beobachten.

Bei einer wechselnden schwellenden Belastung kommt es zu einer Öffnung und Schließung der Rissflanken mit jedem Zyklus. Die rein elastischen Anteile der Rissüberbrückung sollten hierbei keine Degradation während der Zyklierung zeigen. Anders verhält sich dies bei Elementen, die Reibung unterliegen. Durch die Bewegung der Rissflanken sollten diese mit der Zyklenzahl verschleißen und an Wirkung verlieren. In Abbildung 71 ist der Rissverlauf einer Siliziumnitridkeramik nach 15000 Zyklen einer Rissflanke bei kontinuierlicher Lasterhöhung gegenübergestellt. Es lassen sich deutliche Verschleißerscheinungen in der Rissflanke der zyklierten Probe erkennen.

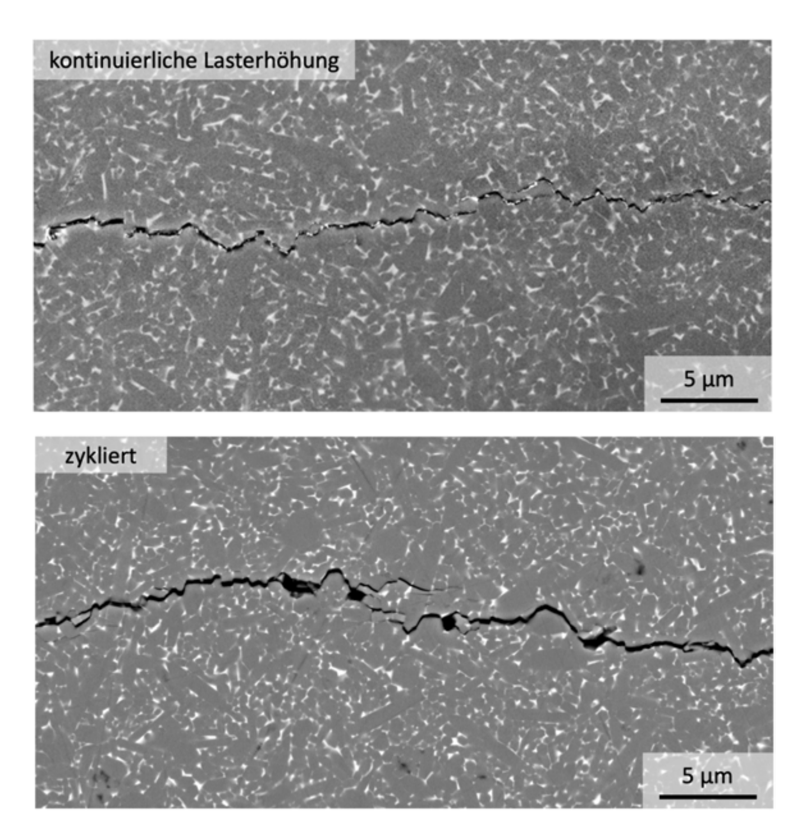


Abbildung 71: Gegenüberstellung der REM-Bildaufnahmen des Risses einer Siliziumnitridkeramik nach kontinuierlicher Lasterhöhung und nach 15000 Zyklen
Eine Degradation der Rissflanken nach der Zyklierung ist deutlich zu erkennen.

In Abbildung 72 sind die R-Kurven von Siliziumnitrid und eines Komposites mit 20 Vol.-% SiC dem Risswiderstandsverlauf in Abhängigkeit der Zyklenzahl gegenübergestellt.

Betrachtet man die Risswiderstandswerte in Abhängigkeit der Zyklenzahl, so wird deutlich, dass diese zu Beginn der Zyklierung einen starken Abfall des kritischen Spannungsintensitätsfaktors zeigen. Mit zunehmender Zyklenzahl wird dieser geringer und es kommt zu einer Annäherung an einen Plateauwert. Vergleicht man diesen Plateauwert mit dem Verlauf der Risswiderstandskurve, zeigt sich für Siliziumnitrid wie auch für den Kompositen, dass dieser Wert

dem Übergang von Stufe I zu Stufe II der R-Kurve entspricht. Die Hypothese kann damit bestätigt werden. Die rein elastisch wirkenden Brücken zeigen bei einer schwellenden Belastung keine messbare Degradation. Die Rissflankeneffekte, wie Reibbrücken, verschleißen jedoch schon bei geringen Zyklenzahlen deutlich. Dies geht mit einer Abnahme der Bruchzähigkeit des Werkstoffes und einer Rissverlängerung einher, obwohl das Lastniveau nicht erhöht wird.

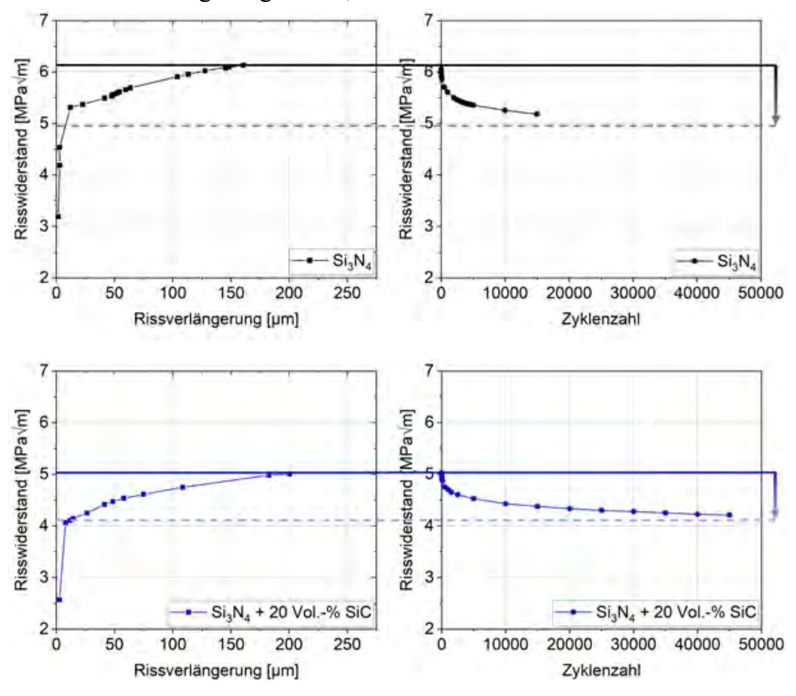


Abbildung 72: Gegenüberstellung der mit der Compliance-Methode ermittelten R-Kurve und des Risswiderstandes in Abhängigkeit von der Zyklenzahl
Der Risswiderstand sinkt durch die Zyklierung auf das Niveau der Stufe 1.

Daraus lässt sich schlussfolgern, dass zyklische Belastungen zu einer Abnahme des kritischen Spannungsintensitätsfaktors führen. Die elastischen Brücken sind trotzdem weiterhin wirksam und sorgen dafür, dass die Werte weiterhin deutlich über dem intrinsischen Bruchzähigkeitswert liegen.

5.5.4 Berechnungsmethoden zur Bestimmung der Risswiderstandskurve anhand der Daten der DCDC-Messung

Bei der DCDC-Messung wird eine stabförmige Probe, die in der Mitte ein Loch aufweist, auf den Stirnflächen mit Druck belastet und so ein Riss in Belastungsrichtung erzeugt. Durch die hohe negative T-Spannung kommt es zu einem stabilen Riss in Belastungsrichtung [147]. Aufgrund des mit steigender Risslänge sinkenden Spannungsintensitätsfaktors ist es möglich einen Riss bei einer stufenweisen Erhöhung der Last definiert durch das Material zu bewegen. Mit einem digitalen Distanzmikroskop wird der Rissfortschritt bei der jeweiligen Laststufe aufgenommen. Aus dem Rissfortschritt und der Höhe der Belastung ist es nun möglich, den Spannungsintensitätsfaktor und, falls vorhanden, das R-Kurvenverhalten zu bestimmen.

Bei der Auswertung der DCDC-Versuche und der Anwendung der Formeln nach He et al. und Pallares et al. zeigt sich nach dem Anstieg der R-Kurve ein Abfall der Werte. Wie in Kapitel 5.5.2 beschrieben, kommt es bis zur vollständigen Ausbildung der Risswiderstandsmechanismen zu einem Anstieg der Risswiderstandskurve. Ist die Rissfront vollständig ausgebildet, besteht ein Gleichgewicht aus sich neu bildenden elastischen Brücken an der Rissspitze und nicht mehr wirkenden Risswiderständen entfernt vom Riss. Wenn dieser Zustand erreicht ist, verläuft die R-Kurve auf einem Plateau. Ein Abfall der R-Kurve ist aus diesem Grund nicht schlüssig und es muss von einem Auswertefehler ausgegangen werden.

In Abbildung 73 ist die Rissflanke einer DCDC-Probe nach dem Versuch dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich eine gebogene Rissfront ausbildet. Die optische Auswertung des Rissfortschrittes erfolgt jedoch im Randbereich. Dadurch wird der Rissfortschritt unterschätzt. Die Fläche A des nicht berücksichtigten Rissbereiches entspricht einem Kreissegment und folgt der Formel:

$$A = \frac{\frac{1}{2}\arctan\left(\frac{2h}{b}\right)(4h^2 + b^2)^2 + hb(4h^2 - b^2)}{16h^2} \tag{5-3}$$

Daraus lässt sich die Stecke Δa bestimmen, die der gemittelten, nicht berücksichtigten Risslänge entspricht:

$$\Delta a = \frac{A}{b} = \frac{2}{3} h \tag{5-4}$$

Dies ist somit eine Fehlerquelle bei der Auswertung der DCDC-Messungen.

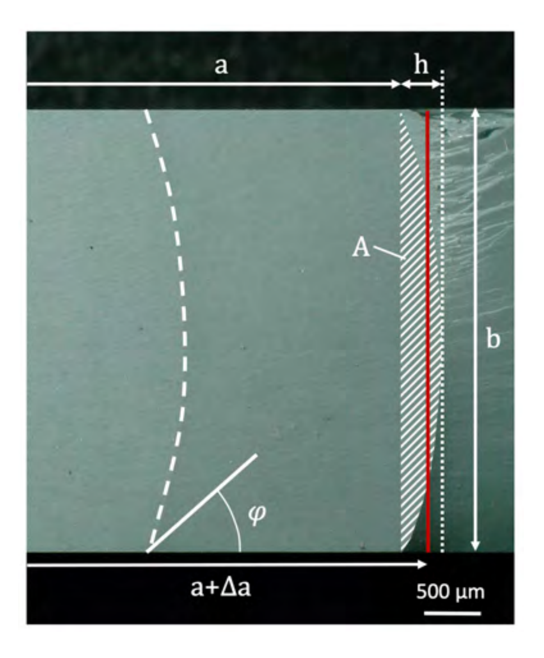


Abbildung 73: Rissfront und der sich einstellende Winkel einer DCDC-Probe Aufgrund der gebogenen Rissfront wird der Rissfortschritt unterschätzt.

Die Strecke h ist dabei materialabhängig und steht im Zusammenhang mit der Poissonzahl ν. Die Berechnung der Poissonzahl für die Kompositwerkstoffe erfolgt durch die Anwendung einer Mischungsregel, wobei für Siliziumnitrid eine Poissonzahl von ν =0,28 und für Siliziumkarbid von ν=0,16 angenommen wird. Die resultierenden Werte sind in Tabelle 13 dargestellt.

Tabelle 13: Poissonzahlen von Siliziumnitrid und den Kompositwerkstoffen [114]

	Poissonzahl ν
Si_3N_4	0,28
Si_3N_4 + 10 Vol.-% SiC	$\cong$ 0,268
Si_3N_4 + 20 Vol.-% SiC	$\cong$ 0,256
Si_3N_4 + 30 Vol.-% SiC	$\cong$ 0,244
Si_3N_4 + 40 Vol.-% SiC	$\cong$ 0,232
Si_3N_4 + 50 Vol.-% SiC	$\cong$ 0,22

Finite-Elemente-Rechnungen beruhen im Allgemeinen auf geraden Rissfronten sowie Normalspannungs- oder Normaldehnungsbedingungen unter der Annahme eines zweidimensionalen Problems. Bei großen Rissverlängerungen führt dies aufgrund der gebogenen Rissfront zu abweichenden Spannungsintensitätsfaktoren [114].

Der Winkel, der sich einstellt, ist in Abbildung 73 eingezeichnet und folgt, wie kürzlich bei Schell et al. beschrieben, folgender Formel [148]:

$$\varphi \cong 90° - 38{,}8°\nu \qquad (5\text{-}5)$$

Durch den Vergleich von experimentellen Daten und Ergebnissen der FE-Berechnungen lässt sich der Geometriefaktor C definieren [114]:

$$C \cong 1 - 1{,}37\nu \qquad (5\text{-}6)$$

Dieser ist abhängig von der Poissonzahl und ermöglicht die Korrektur der Berechnungsformel nach He et al.:

$$K_I = \frac{\frac{F\sqrt{\pi R}}{HB}}{\left(\frac{H}{R}\right) + C\,(0{,}235\,\frac{H}{R} - 0{,}259)\,\frac{a}{R}} \qquad (5\text{-}7)$$

$$C \cong\ 1 - 1{,}37\nu$$

Dieser Korrekturfaktor kann auch für die Geometriefunktion nach Pallares et al. angewandt werden, womit folgende Formel folgt:

$$K_I = \frac{\frac{F\sqrt{\pi R}}{BH}}{\left(\frac{a}{R}\right)x_1 + x_2\left(\frac{H}{R}\right) + x_3\left(\frac{H}{R}\right)^2 + C\left(x_4 + x_5\left(\frac{H}{R}\right) + x_6\left(\frac{H}{R}\right)^2\right)\left(\frac{a}{R}\right)} \qquad (5\text{-}8)$$

$$C \cong\ 1 - 1{,}37\nu$$

Dabei entsprechen die Parameter folgenden Werten:

x_1=0,3156, x_2=0,735, x_3=0,0346, x_4=-0,4093, x_5=0,3794 und x_6=-0,0257.

5.6 Tribologisches Verhalten

Die Untersuchungen des tribologischen Verhaltens der entwickelten Werkstoffe erfolgt im Hinblick auf die auftretenden Belastungen in einer Benzinkraftstoffeinspritzpumpe. Die keramischen Werkstoffe werden dabei Metallen gegenübergestellt, die hierfür üblicherweise Anwendung finden.

In Abbildung 74 ist das Modell einer Kraftstoffpumpe dargestellt. In diesem sind die tribologischen Hauptbelastungspunkte eingezeichnet. Einer dieser Punkte ist der Kontakt zwischen dem Kolben und der Zylinderwand. Dieses tribologische System wird durch Modellversuche in einem Langhubtribometer

untersucht. Das Optimol SRV-Tribometer ermöglicht darüber hinaus, das tribologische System im Kontakt zwischen Kolben und Rollenstößel abzubilden.

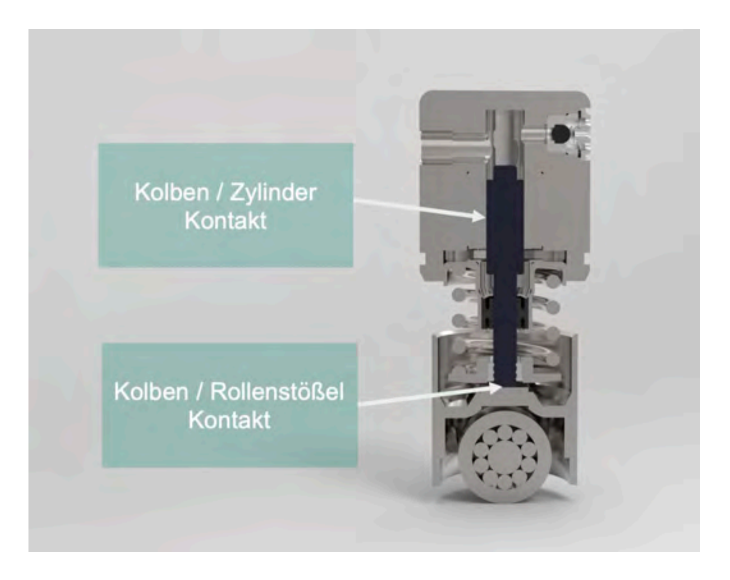


Abbildung 74: Modell einer Benzinkraftstoffpumpe mit Kennzeichnung der kritischen Kontaktstellen

Bei allen durchgeführten Versuchen zeigen die keramischen Werkstoffe einen geringeren Verschleiß als die untersuchten Metalle. Dies gilt für die Versuche in Eigenpaarung im Langhubtribometer sowie für die Versuche bei geringen Hüben, bei denen ein Gegenkörper aus dem Stahl 100Cr6 zum Einsatz kommt.

Das tribologische Verhalten von Siliziumnitrid wird durch mechanische, thermomechanische und tribochemische Effekte bestimmt. Der Verschleißmechanismus wird dabei von der Belastungsart, der Zusammensetzung der Glasphase sowie der Mikrostruktur beeinflusst [87,89,149].

Vergleicht man die Reibeigenschaften des Siliziumnitrides mit denen der Komposite, so verfügt Siliziumnitrid über größere Reibwerte und einen größeren Verschleiß. Eine Ursache dafür ist die vorliegende Mikrostruktur des hergestellten Siliziumnitrides. Es ist bekannt, dass sich ein großer Anteil an

β-Silizumnitrid aufgrund des nadelförmigen Kornwachstums negativ auf das Reibverhalten auswirkt [124]. Betrachtet man die Mikrostruktur des Siliziumnitrides, so wird deutlich, dass dieses aus reinem β-Silizumnitrid mit großen Streckungsgraden und Kornlängen besteht. Der kontinuierliche Anstieg der Reibwerte lässt sich mit einer fortschreitenden Zerrüttung der Oberfläche unter einer tribologischen Belastung erklären, die für Siliziumnitrid bekannt ist. Hierbei kommt es zum Wachstum von Rissen unter der Oberfläche aufgrund der wechselnden Belastung im tribologischen System. Dies führt zur Ablösung von größeren Bereichen der Reiboberfläche [89,92,149]. Das Risswachstum unter schwellender Belastung von reinem Siliziumnitrid und den Kompositwerkstoffen wurde im Rahmen dieser Arbeit untersucht, wobei die Ergebnisse mit dem Auftreten eines Zerrüttungseffektes an den Rissflanken in Kapitel 5.5.3 diskutiert werden.

Die Siliziumnitrid-/Siliziumkarbidkomposite weisen im Vergleich zu reinem Siliziumnitrid eine feinere Mikrostruktur mit kleinen Streckungsgraden der Siliziumnitridkörner auf. Darüber hinaus verfügen die Siliziumkarbidkörner über eine geringe Korngröße, was sich im Allgemeinen positiv auf das tribologische Verhalten auswirken sollte [90,150].

Das Verschleißverhalten von Siliziumnitrid sowie von Siliziumkarbid wird unter anderem von chemischen Reaktionen in der Kontaktfläche bestimmt. Diese tribochemischen Effekte treten bei Siliziumnitridkeramiken nur in Gegenwart von Feuchtigkeit auf [87]. Die sich dabei in der Kontaktfläche bildenden Phasen, wie SiO_2, SiOH und Siliziumoxinitrid, verringern den Verschleiß dabei nicht. Viel mehr bildet sich ein haftender Verschleißfilm aus, der zu einem inhomogenen Abtrag und zu mehr Verschleiß führt [89,115]. Anders verhält sich dies bei Siliziumkarbid. Schon in Anwesenheit von einem geringen Anteil an Feuchtigkeit entsteht hier durch Oxidation ($SiC + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + CH_4$) bzw. durch Hydrolyse ($SiO_2 + H_2O \rightarrow Si(OH)_4$) eine tribochemische Schicht aus Kieselsäure [151]. Dadurch kann sich ein Film einstellen, der zu geringeren Reib- und Verschleißwerten führt [90]. Bei Siliziumkarbid kommt es zu einer Einebnung der Oberfläche. Die Reibflächen des Siliziumnitrides verfügen hingegen, aufgrund von Ausbrüchen und haftenden Verschleißpartikeln in der Kontaktfläche, über eine größere Rauigkeit [115].

Die Hauptverschleißmechanismen führen bei einer trockenen Atmosphäre zu Mikrobrüchen an der Oberfläche sowie in einem Bereich unter der Werkstoffoberfläche. Hierbei haben die mechanischen Eigenschaften des Werkstoffes einen signifikanten Einfluss auf den auftretenden mechanischen Verschleiß [87,90].

Untersuchungen haben gezeigt, dass das tribologische Verhalten von Silizumnitrid und Siliziumkarbid entscheidend von der Härte beeinflusst wird, wobei eine höhere Härte zu geringerem Verschleiß führt [90,124]. Die SiC-Körner verfügen im Allgemeinen über eine höhere Härte als das Siliziumnitrid. Dies zeigen auch die Härtemessungen der Kompositwerkstoffe in Kapitel 4.2.2. Ein höherer Siliziumkarbidgehalt führt zu höheren Härtewerten des Komposites. Dies ist eine Ursache für das bessere Reibverhalten der Kompositwerkstoffe gegenüber der Siliziumnitridkeramik [95].

Ein weiterer wichtiger Einflussfaktor auf das tribologischen Verhalten ist die Bruchzähigkeit. Der Verschleiß entsteht durch Mikrorisse an der Oberfläche sowie einem Bereich von 3-5 µm unter der Oberfläche [87]. Aus diesem Grund hat die Bruchzähigkeit des Werkstoffes einen entscheidenden Einfluss auf das tribologischen Verhalten, wobei hohe Bruchzähigkeiten in einem geringeren Verschleiß resultieren.

Die Siliziumnitridkeramik besitzt die höchste Bruchzähigkeit der untersuchten Werkstoffe, zeigt jedoch auch die größten Reibwerte der untersuchten Keramiken. Die Bruchzähigkeitswerte der Komposite liegen darunter und fallen mit steigendem Siliziumkarbidanteil. Schon die Zugabe von 10 Vol.-% Siliziumkarbid führt zu einer deutlichen Veränderung des Reibverhaltens. Dies kann zum einen mit tribochemischen Effekten begründet werden, da sich die Zusammensetzung der sich im tribologischen Kontakt befindenden Werkstoffe verändert, andererseits an der veränderten Mikrostruktur und der damit einhergehenden Veränderungen in den mechanischen Eigenschaften. Die Siliziumkarbidkörner sind aufgrund ihrer höheren Härte den Siliziumnitridkörnern aus tribologischer Sicht überlegen. Werden diese nun in eine Siliziumnitridmatrix eingebettet, welche über eine hohe Bruchzähigkeit verfügt, ist es möglich, einen Kompositwerkstoff herzustellen, der diese für das tribologische Verhalten vorteilhafte Materialeigenschaften vereint.

Der Kompositwerkstoff mit einem Anteil von 10 Vol.-% SiC verfügt über die besten tribologischen Eigenschaften. Eine Erhöhung des SiC-Gehaltes geht mit einem Anstieg der Reibwerte einher. Die Kompositwerkstoffe zeigen mit steigendem Siliziumkarbidgehalt eine feinere Mikrostruktur und höhere Härtewerte, was sich positiv auf das tribologische Verhalten auswirken sollte. Der zu beobachtende Abfall der Bruchzähigkeitswerte mit steigendem Siliziumkarbidgehalt scheint jedoch einen größeren Einfluss auf das tribologische Verhalten der Kompositwerkstoffe zu haben, was in einem größeren Verschleiß resultiert. Der Komposit mit 10 Vol.-% stellt somit aus tribologischer Sicht aufgrund seiner feineren Mikrostruktur und höheren Härte, sowie ausreichenden Bruchzähigkeit ein Optimum dar.

6 Zusammenfassung

Der Trend zu immer leistungsfähigeren technischen Systemen geht oftmals mit einem Anstieg der auf die einzelnen Komponenten wirkenden Belastungen einher. Dies führt zu einem großen Bedarf an Hochleistungswerkstoffen, die diesem gesteigerten Anforderungsprofil gerecht werden. Gerade den keramischen Werkstoffen gilt dabei aufgrund ihrer mechanischen Eigenschaften sowie ihrer thermischen und chemischen Beständigkeit ein großes Interesse.

Ein exemplarisches Beispiel für ein hochbelastetes technisches System ist die im Rahmen dieser Arbeit betrachtete Einspritzpumpe. Es ist davon auszugehen, dass das Ziel, Förderdrücke von über 600 bar zu realisieren, mit den üblicherweise Anwendung findenden metallischen Werkstoffen, aufgrund der hohen tribologischen Belastungen, nicht erreicht werden können. Durch ihre mechanischen und tribologischen Eigenschaften haben vor allem Siliziumnitrid und Siliziumkarbid großes Potenzial, diesen Anforderungen gerecht zu werden. Eine weitere Verbesserung der Werkstoffeigenschaften lässt sich durch die Herstellung von Kompositen erreichen, welche die vorteilhaften Eigenschaften der jeweiligen Werkstoffe miteinander verbinden.

Im Mittelpunkt der vorliegenden Untersuchung steht daher die Entwicklung und Charakterisierung von Siliziumnitrid-/Siliziumkarbidkompositwerkstoffen für die Anwendung in hochbeanspruchten Gleitsystemen. In dieser Arbeit wird ein Prozess dargestellt, der es ermöglicht, vollständig verdichtete Komposite mit einem Anteil von bis zu 50 Vol.-% SiC in einer Si_3N_4-Matrix über einen Gasdrucksinterprozess herzustellen. Die Sinterversuche zeigen, dass durch die Zugabe von Siliziumkarbid das Sinterverhalten negativ beeinflusst und eine vollständige Verdichtung mit steigendem SiC-Gehalt deutlich erschwert wird.

Deshalb lassen sich Komposite mit einem SiC-Gehalt von >20 Vol.-% nur durch die gezielte Einstellung des Additivsystems, durch die Anwendung einer geeigneten Pulveraufbereitung und durch eine exakte Prozessführung während

des Sinterprozesses erreichen. Beim Sinterprozesses muss neben der Temperaturführung vor allem auf die richtige Einstellung des Stickstoffpartialdruckes geachtet werden, um Zersetzungsprozesse des Siliziumnitrides einerseits und des Siliziumkarbides andererseits zu verhindern.

Da die entstehende Mikrostruktur einen entscheidenden Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften hat, wurde eine Rekonstruktion der Kornmorphologie auf der Basis von Rasterelektronenmikroskopbildern vorgenommen. Hierbei wurde analysiert, wie sich die Zugabe von Siliziumkarbid auf die Siliziumnitridmikrostruktur auswirkt und welchen Einfluss der Additivanteil besitzt. Es zeigt sich, dass das Siliziumkarbid als inertes Korn in der Struktur vorliegt und so das freie Wachstum der Siliziumnitridkörner behindert.

Der Einfluss des Siliziumkarbides auf die Werkstoffeigenschaften wurde anhand einer Vielzahl von mechanischen Tests untersucht. Lassen sich die Werkstoffkenngrößen der Komposite, wie Härte und E-Modul, über eine Mischungsregel beschreiben, so ist dies bei der Bruchzähigkeit nicht möglich, da diese maßgeblich von der vorliegenden Mikrostruktur beeinflusst wird.

Die Bruchzähigkeit von Siliziumnitrid entspricht keinem konstanten Wert, sondern es kommt zu einem Anstieg der Risswiderstandskurve mit steigender Risslänge. Die Ursache dieses Phänomens sind Risswiderstandsmechanismen, die sich in den Rissflanken ausbilden. Zur Charakterisierung des Risswachstumsverhaltens in den Kompositwerkstoffen wurde der Rissverlauf auf Mikrostrukturebene betrachtet. Mit der Bestimmung der Rissablenkung konnte eine Methode etabliert werden, die eine Korrelation zwischen dem Rissverlauf und den gemessenen Bruchzähigkeitswerten ermöglicht und so eine Aussage über den Einfluss der Kornmorphologie auf die Bruchzähigkeit zulässt. Es konnte gezeigt werden, dass große Streckungsgrade und Kornlängen innerhalb der Si_3N_4-Matrix zu größeren Rissablenkungen und somit zu höheren Bruchzähigkeitswerten der Komposite führen. Eine Erhöhung des Siliziumkarbidanteils geht mit einer Abnahme der Risswiderstandskurve einher, da sich an den SiC-Körnern aufgrund ihrer geringen Größe Risswiderstandsmechanismen, wenn überhaupt, nur in geringem Maße ausbilden. Es ist davon auszugehen, dass die Grenzfläche um die Siliziumkarbidkörner aufgrund der unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten von SiC und Si_3N_4 unter Zugspannung steht

und so das Risswachstum erleichtert sowie die Bruchzähigkeit senkt. Dies stimmt mit der Beobachtung von reinem, intergranularen Risswachstum an den SiC-Körnern überein.

Die tribologische Untersuchung der entwickelten Werkstoffe erfolgte am Institut für Angewandte Materialien Computational Materials Science (IAM-CMS) an der den Belastungen einer Einspritzpumpe nachempfundenen Modellversuchen. Hierbei wurden Tests mit einem Metallpin im reversierenden Gleitkontakt mit kurzen Hüben sowie Untersuchungen in Eigenpaarung bei großen Hublängen durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, dass die keramischen Werkstoffe den Metallen im Allgemeinen aus tribologischer Sicht überlegen sind. Bei den keramischen Werkstoffen führt die reine Siliziumnitridkeramik allerdings zu den höchsten Reibwerten. Es gibt Hinweise darauf, dass dies auf tribochemische Reaktionen in der Grenzfläche und auf die nadelförmige Kornstruktur zurückzuführen ist. Schon die Zugabe von 10 Vol.-% SiC zeigt eine deutliche Verbesserung des Reibverhaltens mit geringeren Reibwerten. Dies lässt sich unter anderem mit der deutlich höheren Härte der Siliziumkarbidkörner erklären. Eine weitere Erhöhung des Siliziumkarbidgehaltes führt zwar zu einer weiteren Erhöhung der Härte des Kompositen, es kommt jedoch gleichzeitig zu einer Abnahme der Bruchzähigkeit und insgesamt zu einer Verschlechterung des tribologischen Verhaltens. Ein Siliziumkarbidanteil von 10 Vol.-% stellt aus tribologischer Sicht ein Optimum dar.

Die Arbeit zeigt, dass die hergestellten Kompositwerkstoffe den reinen Materialien aus tribologischer Sicht überlegen sind und somit ein großes Potential für den Einsatz in hochbeanspruchten technischen Anwendungen haben. Es werden die Zusammenhänge zwischen der Kompositzusammensetzung sowie der Prozessführung und der daraus resultierenden Mikrostruktur dargestellt. Durch die Gegenüberstellung dieser Ergebnisse mit den Resultaten der mechanischen Charakterisierung wird gezeigt, wie die Mikrostruktur und die Keramikzusammensetzung die Werkstoffeigenschaften beeinflussen. Dieses Wissen ermöglicht es, die Kompositeigenschaften explizit auf einen vorliegenden Belastungszustand einzustellen. Dadurch haben die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Siliziumnitrid-/Siliziumkarbidkompositwerkstoffe über die

Anwendung in einer Benzineinspritzpumpe hinaus das Potential für den Einsatz in weiteren hochbeanspruchten technischen Systemen.

Literaturverzeichnis

[1] D.R. Adams, Tribological considerations in internal combustion engines, in: Tribol. Dyn. Engine Powertrain, Elsevier, 2010: pp. 251–283. doi:10.1533/9781845699932.2.251.

[2] U. Spicher, M. Magar, J. Hadler, High Pressure Gasoline Direct Injection in Spark Ignition Engines - Efficiency Optimization through Detailed Process Analyses, SAE Int. J. Engines. 9 (2016) 2016-01–2244. doi:10.4271/2016-01-2244.

[3] W. Dressler, R. Riedel, Progress in silicon-based non-oxide structural ceramics, Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 15 (1997) 13–47. doi:10.1016/S0263-4368(96)00046-7.

[4] G. Petzow, M. Herrmann, Silicon Nitride Ceramics, in: R. Haubner (Ed.), Springer, Berlin, 2002: pp. 47–167. doi:10.1007/3-540-45623-6_2.

[5] F.L. Riley, Silicon Nitride and Related Materials, J. Am. Ceram. Soc. 83 (2004) 245–265. doi:10.1111/j.1151-2916.2000.tb01182.x.

[6] D. Hardie, K.H. Jack, Crystal structures of silicon nitride, Nature. 180 (1957) 332–333. doi:10.1038/180332a0.

[7] H. Salmang, H. Scholze, R. Telle, Keramik, Springer Berlin Heidelberg, Berlin and New York, 2007. doi:10.1007/978-3-540-49469-0.

[8] S. Hampshire, Silicon nitride ceramics - review of structure, processing and properties, J. Achiev. Mater. Manuf. Eng. 24 (2007) 43–50.

[9] S. Hampshire, H.K. Park, D.P. Thompson, K.H. Jack, α′-Sialon ceramics, Nature. 274 (1978) 880–882. doi:10.1038/274880a0.

[10] H.S.-C. Deville, F. Wöhler, On the direct compound silicon nitride, Liebigs Ann. Chem. Pharm. 110 (1859) 248–250.

[11] J.F. Collins, R.W. Gerby, New Refractory Uses For Silicon Nitride Reported, JOM. 7 (1955) 612–615. doi:10.1007/BF03377548.

[12] G. Ziegler, J. Heinrich, G. Wötting, Relationships between processing, microstructure and properties of dense and reaction-bonded silicon nitride, J. Mater. Sci. 22 (1987) 3041–3086. doi:10.1007/BF01161167.

[13] H. Lange, G. Wötting, G. Winter, Silicon Nitride-From Powder Synthesis to Ceramic Materials, Angew. Chemie Int. Ed. English. 30 (1991) 1579–1597. doi:10.1002/anie.199115791.

[14] G.G. Deeley, J.M. Herbert, N.C. Moore, Dense Silicon Nitride, Powder Metall. 4 (1961) 145–151. doi:10.1179/pom.1961.4.8.011.

[15] M.J. Hoffmann, High-Temperature Properties of Si3N4 Ceramics, MRS Bull. 20 (1995) 28–32. doi:10.1557/S0883769400049186.

[16] S.C. Singhal, Thermodynamic analysis of the high-temperature stability of silicon nitride and silicon carbide, Ceramurg. Int. 2 (1976) 123–130. doi:10.1016/0390-5519(76)90022-3.

[17] W.D. Kingery, M.D. Narasimhan, Densification during sintering in the presence of a liquid phase. II. Experimental, J. Appl. Phys. 30 (1959) 307–310. doi:10.1063/1.1735156.

[18] S. Hampshire, K.H. Jack, Densification and Transformation Mechanisms in Nitrogen Ceramics, in: Prog. Nitrogen Ceram., Springer Netherlands, Dordrecht, 1983: pp. 225–230. doi:10.1007/978-94-009-6851-6_18.

[19] D. Suttor, G.S. Fischman, Densification and Sintering Kinetics in Sintered Silicon Nitride, J. Am. Ceram. Soc. 75 (1992) 1063–1067. doi:10.1111/j.1151-2916.1992.tb05538.x.

[20] M. Krämer, M.J. Hoffmann, G. Petzow, Grain Growth Studies of Silicon Nitride Dispersed in an Oxynitride Glass, J. Am. Ceram. Soc. 76 (1993) 2778–2784. doi:10.1111/j.1151-2916.1993.tb04015.x.

[21] M. Krämer, M.J. Hoffmann, G. Petzow, Grain-Growth Kinetics of Si_3N_4 During Alpha-Beta-Transformation, Acta Metall. Mater. 41 (1993) 2939–2947.

[22] P.F. Becher, E.Y. Sun, C.H. Hsueh, K.B. Alexander, S.L. Hwang, S.B. Waters, C.G. Westmoreland, Debonding of interfaces between beta-silicon nitride whiskers and Si-Al-Y oxynitride glasses, Acta Mater. 44 (1996) 3881–3893. doi:10.1016/S1359-6454(96)00069-9.

[23] M. Kitayama, K. Hirao, M. Toriyama, S. Kanzaki, Control of β-Si3N4 crystal morphology and its mechanism (part 2) - Effect of lanthanide additives, J. Ceram. Soc. Japan. 107 (1999) 995–1000. doi:10.2109/jcersj.107.995.

[24] R. Oberacker, G. Grathwohl, High-Temperature Resistant Silicon Nitride Ceramics by Optimized Two-Step Gas-Pressure Sintering, Springer Netherlands, Dordrecht, 1994. doi:10.1007/978-94-011-0992-5.

[25] M.J. Hoffmann, Relationship between microstructure and mechanical properties of silicon nitride ceramics, Pure Appl. Chem. 67 (1995) 939–946. doi:10.1351/pac199567060939.

[26] H.-J. Kleebe, M.K. Cinibulk, R.M. Cannon, M. Ruble, Statistical Analysis of the Intergranular Film Thickness in Silicon Nitride Ceramics, J. Am. Ceram. Soc. 76 (1993) 1969–1977. doi:10.1111/j.1151-2916.1993.tb08319.x.

[27] D.R. Clarke, On the Equilibrium Thickness of Intergranular Glass Phases in Ceramic Materials, J. Am. Ceram. Soc. 70 (1987) 15–22. doi:10.1111/j.1151-2916.1987.tb04846.x.

[28] D.R. Clarke, T.M. Shaw, A.P. Philipse, R.G. Horn, Possible Electrical Double-Layer Contribution to the Equilibrium Thickness of Intergranular Glass Films in Polycrystalline Ceramics, J. Am. Ceram. Soc. 76 (1993) 1201–1204. doi:10.1111/j.1151-2916.1993.tb03741.x.

[29] M. Döblinger, G.B. Winkelman, C. Dwyer, C. Marsh, A.I. Kirkland, D.J.H. Cockayne, M.J. Hoffmann, Structural and compositional comparison of Si3N4 ceramics with different fracture modes, Acta Mater. 54 (2006) 1949–1956. doi:10.1016/j.actamat.2005.12.016.

[30] F. Lofaj, R. Satet, M.J. Hoffmann, A.R. de Arellano López, Thermal expansion and glass transition temperature of the rare-earth doped oxynitride glasses, J. Eur. Ceram. Soc. 24 (2004) 3377–3385. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2003.10.012.

[31] P.F. Becher, S.B. Waters, C.G. Westmoreland, L. Riester, Compositional effects on the properties of Si-Al-RE-based oxynitride glasses (RE = La, Nd, Gd, Y, or Lu), J. Am. Ceram. Soc. 85 (2002) 897–902. doi:10.1111/j.1151-2916.2002.tb00189.x.

[32] R.L. Satet, M.J. Hoffmann, R.M. Cannon, Experimental evidence of the impact of rare-earth elements on particle growth and mechanical behaviour of silicon nitride, Mater. Sci. Eng. A. 422 (2006) 66–76. doi:10.1016/j.msea.2006.01.015.

[33] E.Y. Sun, P.F. Becher, C.H. Hsueh, G.S. Painter, S.B. Waters, S.L. Hwang, M.J. Hoffmann, Debonding behavior between β-Si_3N_4 whiskers and oxynitride glasses with or without an epitaxial β-SiAlON interfacial layer, Acta Mater. 47 (1999) 2777–2785. doi:10.1016/S1359-6454(99)00122-6.

[34] P.F. Becher, E.Y. Sun, K.P. Plucknett, K.B. Alexander, C.-H. Hsueh, H.-T. Lin, S.B. Waters, C.G. Westmoreland, E.-S. Kang, K. Hirao, M.E. Brito, Microstructural Design of Silicon Nitride with Improved Fracture Toughness: I, Effects of Grain Shape and Size, J. Am. Ceram. Soc. 81 (1998) 2821–2830. doi:10.1111/j.1151-2916.1998.tb02702.x.

[35] P.F. Becher, G.S. Painter, M.J. Lance, S. Ii, Y. Ikuhara, Direct observations of debonding of reinforcing grains in silicon nitride ceramics sintered with yttria plus alumina additives, J. Am. Ceram. Soc. 88 (2005) 1222–1226. doi:10.1111/j.1551-2916.2005.00237.x.

[36] H. Björklund, L.K.L. Falk, K. Rundgren, J. Wasén, β-Si3N4 grain growth, part I: Effect of metal oxide sintering additives, J. Eur. Ceram. Soc. 17 (1997) 1285–1299. doi:10.1016/S0955-2219(96)00237-3.

[37] M. Krämer, D. Wittmüss, H. Küppers, M.J. Hoffman, G. Petzow, Relations between crystal structure and growth morphology of β-Si_3N_4, J. Cryst. Growth. 140 (1994) 157–166. doi:10.1016/0022-0248(94)90509-6.

[38] G.B. Winkelman, C. Dwyer, T.S. Hudson, D. Nguyen-Manh, M. Döblinger, R.L. Satet, M.J. Hoffmann, D.J.H. Cockayne, Three-dimensional organization of rare-earth atoms at grain boundaries in silicon nitride, Appl. Phys. Lett. 87 (2005) 061911. doi:10.1063/1.2009067.

[39] K. Yamada, M. Mohri, Properties and Applications of Silicon Carbide Ceramics, Silicon Carbide Ceram. (1991) 13–44. doi:10.1007/978-94-011-3842-0_2.

[40] P.T.B. Shaffer, A review of the structure of silicon carbide, Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. 25 (1969) 477–488. doi:10.1107/s0567740869002457.

[41] V.A. Izhevskyi, L.A. Genova, J.C. Bressiani, A.H.A. Bressiani, Review article: silicon carbide. Structure, properties and processing, Cerâmica. 46 (2000) 4–13. doi:10.1590/S0366-69132000000100002.

[42] H.P. Iwata, U. Lindefelt, S. Öberg, P.R. Briddon, Stacking faults in silicon carbide, Phys. B Condens. Matter. 340–342 (2003) 165–170. doi:10.1016/j.physb.2003.09.045.

[43] S. Prochazka, R.M. Scanlan, Effect of Boron and Carbon on Sintering of SIC, J. Am. Ceram. Soc. 58 (1975) 72–72. doi:10.1111/j.1151-2916.1975.tb18990.x.

[44] M. Omori, H. Takei, Pressureless Sintering of SiC, J. Am. Ceram. Soc. 65 (1982) c92–c92. doi:10.1111/j.1151-2916.1982.tb10460.x.

[45] T. Grande, H. Sommerset, E. Hagen, K. Wiik, M.-A. Einarsrud, Effect of Weight Loss on Liquid-Phase-Sintered Silicon Carbide, J. Am. Ceram. Soc. 80 (2005) 1047–1052. doi:10.1111/j.1151-2916.1997.tb02945.x.

[46] R.M. German, P. Suri, S.J. Park, Review: liquid phase sintering, J. Mater. Sci. 44 (2009) 1–39. doi:10.1007/s10853-008-3008-0.

[47] L.S. Sigl, H. -J Kleebe, Core/Rim Structure of Liquid-Phase-Sintered Silicon Carbide, J. Am. Ceram. Soc. 76 (1993) 773–776. doi:10.1111/j.1151-2916.1993.tb03677.x.

[48] A. Can, M. Herrmann, D.S. McLachlan, I. Sigalas, J. Adler, Densification of liquid phase sintered silicon carbide, J. Eur. Ceram. Soc. 26 (2006) 1707–1713. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.253.

[49] A.L. Ortiz, T. Bhatia, N.P. Padture, G. Pezzotti, Microstructural evolution in liquid-phase-sintered SiC: Part III, effect of nitrogen-gas sintering atmosphere, J. Am. Ceram. Soc. 85 (2002) 1835–1840. doi:10.1111/j.1151-2916.2002.tb00361.x.

[50] A.L. Ortiz, A. Munoz-Bernabé, O. Borrero-López, A. Domínguez-Rodríguez, F. Guiberteau, N.P. Padture, Effect of sintering atmosphere on the mechanical properties of liquid-phase-sintered SiC, J. Eur. Ceram. Soc. 24 (2004) 3245–3249. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2003.10.047.

[51] F.F. Lange, Effect of Microstructure on Strength of Si_3N_4-SiC Composite System, J. Am. Ceram. Soc. 56 (1973) 445–450. doi:10.1111/j.1151-2916.1973.tb12520.x.

[52] H. Kodama, H. Sakamoto, T. Miyoshi, Silicon Carbide Monofilament-Reinforced Silicon Nitride or Silicon Carbide Matrix Composites, J. Am. Ceram. Soc. 72 (1989) 551–558. doi:10.1111/j.1151-2916.1989.tb06174.x.

[53] P. Greil, G. Petzow, H. Tanaka, Sintering and HIPping of silicon nitride-silicon carbide composite materials, Ceram. Int. 13 (1987) 19–25. doi:10.1016/0272-8842(87)90034-4.

[54] M.J. Hoffmann, A. Nagel, G. Petzow, Processing of SiC-Whisker Reinforced Si_3N_4, MRS Proc. 155 (1989) 369. doi:10.1557/PROC-155-369.

[55] T. Hirano, K. Niihara, Microstructure and mechanical properties of Si_3N_4/SiC composites, Mater. Lett. 22 (1995) 249–254. doi:10.1016/0167-577X(94)00255-X.

[56] R. Riedel, K. Strecker, G. Petzow, In Situ Polysilane-Derived Silicon Carbide Particulates Dispersed in Silicon Nitride Composite, J. Am. Ceram. Soc. 72 (1989) 2071–2077. doi:10.1111/j.1151-2916.1989.tb06033.x.

[57] K.G. Nickel, M.J. Hoffmann, P. Greil, G. Petzow, Thermodynamic Calculations for the Formation of SiC-Whisker-Reinforced Si_3N_4 Ceramics, Adv. Ceram. Mater. 3 (1988) 557–562.

[58] R. Raj, R.K. Bordia, Sintering behavior of bi-modal powder compacts, Acta Metall. 32 (1984) 1003–1019. doi:10.1016/0001-6160(84)90003-8.

[59] R.K. Bordia, R. Raj, Analysis of Sintering of a Composite with a Glass or Ceramic Matrix, J. Am. Ceram. Soc. 69 (1986) C-55-C–57. doi:10.1111/j.1151-2916.1986.tb07438.x.

[60] V. Biasini, S. Guicciardi, A. Bellosi, Silicon nitride-silicon carbide composite materials, Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 11 (1992) 213–221. doi:10.1016/0263-4368(92)90048-7.

[61] D. Munz, T. Fett, Mechanisches Verhalten keramischer Werkstoffe : Versagensablauf, Werkstoffauswahl, Dimensionierung, Springer, Berlin, 1989.

[62] D. Munz, What Can We Learn from R-Curve Measurements?, J. Am. Ceram. Soc. 90 (2007) 1–15. doi:10.1111/j.1551-2916.2006.01447.x.

[63] A.A. Griffits, VI. The phenomena of rupture and flow in solids, Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. a Math. or Phys. Character. 221 (1921) 163–198. doi:10.1098/rsta.1921.0006.

[64] G.R. Irwin, Onset of fast crack propagation in high strenght steel and aluminum alloys, Nav. Res. Lab. 4763 (1956) 1–15. doi:10.21236/AD0099305.

[65] E. Orowan, Fracture and strength of solids, Reports Prog. Phys. 12 (1949) 185–232. doi:10.1088/0034-4885/12/1/309.

[66] D. Munz, T. Fett, Ceramics : Mechanical Properties, Failure Behaviour, Materials Selection, Corr. 2. p, Springer, Berlin, 2001.

[67] H. Hübner, W. Jillek, Sub-critical crack extension and crack resistance in polycrystalline alumina, J. Mater. Sci. 12 (1977) 117–125. doi:10.1007/BF00738476.

[68] T. Fett, New contributions to R-curves and bridging stresses - Applications of weight functions, (2012). http://d-nb.info/1022700804/04.

[69] H.F. Bueckner, A Novel principle for the computation of stress intensity factors, Zeitschrift Fuer Angew. Math. Mech. 50 (1970) 529–546.

[70] M.E. Launey, R.O. Ritchie, On the fracture toughness of advanced materials, Adv. Mater. 21 (2009) 2103–2110. doi:10.1002/adma.200803322.

[71] N. Claussen, Umwandlungsverstärkte Keramische Werkstoffe, Materwiss. Werksttech. 13 (1982) 138–147. doi:10.1002/mawe.19820130410.

[72] S. Fünfschilling, T. Fett, M.J. Hoffmann, R. Oberacker, T. Schwind, J. Wippler, T. Böhlke, H. Özcoban, G.A. Schneider, P.F. Becher, J.J. Kruzic, Mechanisms of toughening in silicon nitrides: The roles of crack bridging and microstructure, Acta Mater. 59 (2011) 3978–3989. doi:10.1016/j.actamat.2011.03.023.

[73] T. Fett, S. Fünfschilling, M.J. Hoffmann, R. Oberacker, H. Jelitto, G.A. Schneider, R-curve determination for the initial stage of crack extension in Si_3N_4, J. Am. Ceram. Soc. 91 (2008) 3638–3642. doi:10.1111/j.1551-2916.2008.02750.x.

[74] T. Fett, E. Diegele, Indirect Measurements of Compliances in Four-Point-Bending Tests, J. Test. Eval. 16 (1988) 487–488. doi:10.1520/JTE11625J.

[75] S.M. Wiederhorn, Subcritical Crack Growth in Ceramics, in: Fract. Mech. Ceram., Springer US, Boston, MA, 1974: pp. 613–646. doi:10.1007/978-1-4615-7014-1_12.

[76] A. Bhatnagar, M.J. Hoffman, R.H. Dauskardt, Fracture and subcritical crack-growth behavior of Y-Si-AI-O-N glasses and Si_3N_4 ceramics, J. Am. Ceram. Soc. 83 (2000) 585–596. doi:10.1111/j.1151-2916.2000.tb01237.x.

[77] A.G. Evans, E.R. Fuller, Crack propagation in ceramic materials under cyclic loading conditions, Metall. Trans. 5 (1974) 27. doi:10.1007/BF02642921.

[78] R.H. Dauskardt, W. Yu, R.O. Ritchie, Fatigue Crack Propagation in Transformation-Toughened Zirconia Ceramic, J. Am. Ceram. Soc. 70 (1987) C-248-C–252. doi:10.1111/j.1151-2916.1987.tb04889.x.

[79] C.J. Gilbert, R.H. Dauskardt, R.O. Ritchie, Behavior of Cyclic Fatigue Cracks in Monolithic Silicon Nitride, J. Am. Ceram. Soc. 78 (1995) 2291–2300. doi:10.1111/j.1151-2916.1995.tb08660.x.

[80] S. Lathabai, J. Rodel, B.R. Lawn, Cyclic Fatigue from Frictional Degradation at Bridging Grains in Alumina, J. Am. Ceram. Soc. 74 (1991) 1340–1348. doi:10.1111/j.1151-2916.1991.tb04109.x.

[81] H. Czichos, K.-H. Habig, Tribologie-Handbuch, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 2010. doi:10.1007/978-3-8348-9660-5.

[82] K.H. Zum Gahr, Tribologie: Reibung - Verschleiß - Schmierung, Naturwissenschaften. 72 (1985) 260–267. doi:10.1007/BF00448687.

[83] R. Stribeck, Die wesentlichen Eigenschaften der Gleit- und Rollenlager, Julius Springer, 1903. https://books.google.de/books?id=nZssnQEACAAJ.

[84] V.L. Popov, Kontaktmechanik und Reibung, Springer, Berlin, 2015. doi:10.1007/978-3-662-45975-1.

[85] S. Sasaki, The effects of surrounding atmosphere on the friction and wear of ceramics, in: Wear, 1989: pp. 355–364. doi:10.1016/S0167-8922(08)70213-X.

[86] T.E. Fischer, M.P. Anderson, S. Jahanmir, R. Salher, Friction and wear of tough and brittle zirconia in nitrogen, air, water, hexadecane and hexadecane containing stearic acid, Wear. 124 (1988) 133–148. doi:10.1016/0043-1648(88)90240-2.

[87] T.E. Fischer, H. Tomizawa, Interaction of tribochemistry and microfracture in the friction and wear of silicon nitride, Wear. 105 (1985) 29–45. doi:10.1016/0043-1648(85)90004-3.

[88] T.E. Fischer, W.M. Mullins, Chemical aspects of ceramic tribology, J. Phys. Chem. 96 (1992) 5690–5701. doi:10.1021/j100193a008.

[89] A. Skopp, M. Woydt, K.H. Habig, Unlubricated sliding friction and wear of various Si_3N_4 pairs between 22°C and 1000°C, Tribol. Int. 23 (1990) 189–199. doi:10.1016/0301-679X(90)90016-I.

[90] S.K. Sharma, B.V.M. Kumar, Y.W. Kim, Tribological behavior of silicon carbide ceramics - A review, J. Korean Ceram. Soc. 53 (2016) 581–596. doi:10.4191/kcers.2016.53.6.581.

[91] D.H. Buckley, K. Miyoshi, Friction and wear of ceramics, Wear. (1984). doi:10.1016/0043-1648(84)90020-6.

[92] A. Skopp, Tribologisches Verhalten von Siliziumnitridwerkstoffen bei Festkörpergleitreibung zwischen 22 °C und 100 °C, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Forschungsbericht, Berlin, 1993.

[93] E. Gomez, J. Echeberria, I. Iturriza, F. Castro, Liquid phase sintering of SiC with additions of Y_2O_3, Al_2O_3 and SiO_2, J. Eur. Ceram. Soc. 24 (2004) 2895–2903. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2003.09.002.

[94] J.R. Gomes, M.I. Osendi, P. Miranzo, F.J. Oliveira, R.F. Silva, Tribological characteristics of self-mated couples of Si_3N_4-SiC composites in the range 22-700°C, Wear. 233–235 (1999) 222–228. doi:10.1016/S0043-1648(99)00243-4.

[95] P. Tatarko, M. Kašiarová, J. Dusza, J. Morgiel, P. Šajgalík, P. Hvizdoš, Wear resistance of hot-pressed Si_3N_4/SiC micro/nanocomposites sintered with rare-earth oxide additives, Wear. 269 (2010) 867–874. doi:10.1016/j.wear.2010.08.020.

[96] W.A. Kühne, Herstellung von dichtem Si_3N_4 mit geringen Additivgehalten durch optimierte Sinter-HIP-Konsolidierung, Institut für Keramik im Maschinenbau, Dissertation, Karlsruhe, 1993.

[97] C.A. Schneider, W.S. Rasband, K.W. Eliceiri, NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis, Nat. Methods. 9 (2012) 671–675. doi:10.1038/nmeth.2089.

[98] J. Schindelin, I. Arganda-Carreras, E. Frise, V. Kaynig, M. Longair, T. Pietzsch, S. Preibisch, C. Rueden, S. Saalfeld, B. Schmid, J.Y. Tinevez, D.J. White, V. Hartenstein, K. Eliceiri, P. Tomancak, A. Cardona, Fiji: An open-source platform for biological-image analysis, Nat. Methods. 9 (2012) 676–682. doi:10.1038/nmeth.2019.

[99] F. Mücklich, S. Hartmann, M.J. Hoffmann, G.A. Schneider, J. Ohser, G. Petzow, Quantitative Description of Si_3N_4 Microstructures, Key Eng. Mater. 89–91 (1993) 465–470. doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.89-91.465.

[100] F. Mücklich, J. Ohser, S. Blank, D. Katrakova, G. Petzow, Stereological analysis of grain size and grain shape applied to silicon nitride ceramics, Zeitschrift Fuer Met. Res. Adv. Tech. 90 (1999) 557–561.

[101] J. Brentano, Focussing method of crystal powder analysis by x-rays, Proc. Phys. Soc. London. 37 (1924) 184–193. doi:10.1088/1478-7814/37/1/326.

[102] DIN EN 623-2:1993-11, Hochleistungskeramik - Monolithische Keramik Allgemeine und strukturelle Eigenschaften Teil 2: Bestimmung von Dichte und Porosität, Deutsches Institut für Normung, 1993.

[103] DIN EN 843-2:2007-03, Hochleistungskeramik – Mechanische Eigenschaften monolithischer Keramik bei Raumtemperatur – Teil 2: Bestimmung des Elastizitätsmoduls, Schubmoduls und der Poissonzah, Deutsches Institut für Normung, 2007.

[104] DIN EN 843-1:2008-08, Hochleistungskeramik – Mechanische Eigenschaften monolithischer Keramik bei Raumtemperatur – Teil 1: Bestimmung der Biegefestigkeit;, Deutsches Institut für Normung, 2008.

[105] DIN EN 843-5:2007-03, Hochleistungskeramik – Mechanische Eigenschaften monolithischer Keramik bei Raumtemperatur – Teil 5: Statistische Auswertung, Deutsches Institut für Normung, 2011.

[106] DIN EN 843-4:2005-08, Hochleistungskeramik – Mechanische Eigenschaften monolithischer Keramik bei Raumtemperatur – Teil 4: Härteprüfung nach Vickers, Knoop und Rockwell, Deutsches Institut für Normung, 2005.

[107] G.R. Anstis, P. Chantikul, B.R. Lawn, Indentation and fracture toughness I, Transformation. 46 (1981) 533–538.

[108] K. Niihara, R. Morena, D.P.H. Hasselman, Evaluation of K_{IC} of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios, J. Mater. Sci. Lett. 1 (1982) 13–16. doi:10.1007/BF00724706.

[109] G.D. Quinn, R.C. Bradt, On the vickers indentation fracture toughness Test, J. Am. Ceram. Soc. 90 (2007) 673–680. doi:10.1111/j.1551-2916.2006.01482.x.

[110] G. Schell, G. Rizzi, P. Hettich, P. Zielonka, S. Wagner, T. Fett, Error sources and geometry effects in DCDC-tests, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Forschungsbericht, Karlsruhe, 2018.

[111] M.Y. He, M.R. Turner, A.G. Evans, Analysis of the double cleavage drilled compression specimen for interface fracture energy measurements over a range of mode mixities, Acta Metall. Mater. 43 (1995) 3453–3458. doi:10.1016/0956-7151(95)00036-U.

[112] T. Fett, G. Rizzi, J.P. Guin, J.M. López-Cepero, S.M. Wiederhorn, A fracture mechanics analysis of the double cleavage drilled compression test specimen, Eng. Fract. Mech. 76 (2009) 921–934. doi:10.1016/j.engfracmech.2008.12.016.

[113] G. Pallares, L. Ponson, A. Grimaldi, M. George, G. Prevot, M. Ciccotti, Crack opening profile in DCDC specimen, Int. J. Fract. 156 (2009) 11–20. doi:10.1007/s10704-009-9341-8.

[114] P. Hettich, P. Zielonka, S. Fünfschilling, G. Schell, S. Wagner, T. Fett, Experimental calibration for DCDC specimens, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Forschungsbericht, Karlsruhe, 2019. doi:http://dx.doi.org/10.5445/IR/1000093930.

[115] P.J. Schreiber, Die tribologischen Eigenschaften Silicium-basierter Keramiken in Isooctan unter Berücksichtigung der Umgebungsatmosphäre, IAM-CMS, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Dissertation, Karlsruhe, 2019. http://dx.doi.org/10.5445/IR/1000096643.

[116] S. Fünfschilling, Mikrostrukturelle Einflüsse auf das R-Kurvenverhalten bei Siliciumnitridkeramiken, KIT Scientific Publishing, Karlsruhe, 2010. http://digbib.ubka.uni-karlsruhe.de/volltexte/1000015403.

[117] S. Subotić, Untersuchung des R-Kurvenverhaltens von Siliziumnitrid- und Siliziumkarbidkompositen, IAM-KWT, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Masterarbeit, Karlsruhe, 2017.

[118] G. Blätter, R-Kurvencharakterisierung von Si_3N_4-SiC Kompositen, IAM-KWT, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Bachelorarbeit, Karlsruhe, 2019.

[119] P. Zielonka, P. Hettich, S. Fünfschilling, G. Schell, G. Rizzi, T. Fett, Effect of negative T-stress on R-curves for Si_3N_4-ceramics, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Forschungsbericht, Karlsruhe, 2017. doi:10.5445/IR/1000078268.

[120] K. Negita, Effective Sintering Aids for Silicon Carbide Ceramics: Reactivities of Silicon Carbide with Various Additives, J. Am. Ceram. Soc. 69 (1986) C-308-C-310. doi:10.1111/j.1151-2916.1986.tb07398.x.

[121] I.A. Bondar', F.Y. Galakhov, Phase equilibria in the system Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2, Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci. 13 (1964) 1231–1232. doi:10.1007/BF00863139.

[122] H.-D. Kim, B.-D. Han, D.-S. Park, B.-T. Lee, P.F. Becher, Novel Two-Step Sintering Process to Obtain a Bimodal Microstructure in Silicon Nitride, J. Am. Ceram. Soc. 85 (2004) 245–252. doi:10.1111/j.1151-2916.2002.tb00073.x.

[123] J.L. Huang, L.M. Din, H.H. Lu, W.H. Chan, Effects of two-step sintering on the microstructure of Si_3N_4, Ceram. Int. 22 (1996) 131–136. doi:10.1016/0272-8842(95)00068-2.

[124] P. Švec, A. Brusilová, J. Kozánková, Effect of Microstructure and Mechanical Properties on Wear Resistance of Silicon Nitride Ceramics, Mater. Eng. 16 (2008) 34–40. doi:10.1557/JMR.2001.0311.

[125] S.. Taguchi, F.. Motta, R.. Balestra, S. Ribeiro, Wetting behaviour of SiC ceramics, Mater. Lett. 58 (2004) 2810–2814. doi:10.1016/j.matlet.2004.05.004.

[126] M. Nader, F. Aldinger, M.J. Hoffmann, Influence of the alpha/beta-SiC phase transformation on microstructural development and mechanical properties of liquid phase sintered silicon carbide, J. Mater. Sci. 34 (1999) 1197–1204.

[127] P. Forquin, G. Rossiquet, J.-L. Zinszner, B. Erzar, Microstructure influence on the fragmentation properties of dense silicon carbides under impact, Mech. Mater. 123 (2018) 59–76. doi:10.1016/j.mechmat.2018.03.007.

[128] C.-W. Jang, J. Kim, S.-J.L. Kang, Effect of Sintering Atmosphere on Grain Shape and Grain Growth in Liquid-Phase-Sintered Silicon Carbide, J. Am. Ceram. Soc. 85 (2004) 1281–1284. doi:10.1111/j.1151-2916.2002.tb00258.x.

[129] D.M. Cupid, O. Fabrichnaya, H.J. Seifert, Thermodynamic aspects of liquid phase sintering of SiC using Al_2O_3 and Y_2O_3, Int. J. Mater. Res. 98 (2007) 976–986. doi:10.3139/146.101557.

[130] A.K. Misra, Thermochemical Analysis of the Silicon Carbide-Alumina Reaction with Reference to Liquid-Phase Sintering of Silicon Carbide, J. Am. Ceram. Soc. 74 (1991) 345–351. doi:10.1111/j.1151-2916.1991.tb06885.x.

[131] F.K. Van Dijen, E. Mayer, Liquid phase sintering of silicon carbide, J. Eur. Ceram. Soc. 16 (1996) 413–420. doi:10.1016/0955-2219(95)00129-8.

[132] P. Šajgalik, J. Dusza, M.J. Hoffmann, Relationship between Microstructure, Toughening Mechanisms, and Fracture Toughness of Reinforced Silicon Nitride Ceramics, J. Am. Ceram. Soc. 78 (1995) 2619–2624. doi:10.1111/j.1151-2916.1995.tb08031.x.

[133] C.J. Hwang, T.Y. Tien, Microstructural Development in Silicon Nitride Ceramics, Mater. Sci. Forum. 47 (1991) 84–109. doi:10.4028/www.scientific.net/msf.47.84.

[134] H. Kawaoka, T. Adachi, T. Sekino, Y.-H. Choa, L. Gao, K. Niihara, Effect of α/β phase ratio on microstructure and mechanical properties of silicon nitride ceramics, J. Mater. Res. 16 (2001) 2264–2270. doi:10.1557/JMR.2001.0311.

[135] M.J. Hoffmann, G. Petzow, Tailored microstructures of silicon nitride ceramics, Pure Appl. Chem. 66 (1994) 1807–1814. doi:10.1351/pac199466091807.

[136] G. Wötting, G. Ziegler, Influence of powder properties and processing conditions on microstructure and mechanical properties of sintered Si_3N4, Ceram. Int. 11 (1985) 155. doi:10.1016/0272-8842(85)90285-8.

[137] P.F. Becher, G.S. Painter, N. Shibata, R.L. Satet, M.J. Hoffmann, S.J. Pennycook, Influence of additives on anisotropic grain growth in silicon nitride ceramics, Mater. Sci. Eng. A. 422 (2006) 85–91. doi:10.1016/j.msea.2006.01.006.

[138] M.J. Pomeroy, S. Hampshire, SiAlON glasses: Effects of nitrogen on structure and properties, J. Ceram. Soc. Japan. 116 (2008) 755–761. doi:10.2109/jcersj2.116.755.

[139] M.J. Hyatt, D.E. Day, Glass Properties in the Yttria-Alumina-Silica System, J. Am. Ceram. Soc. 70 (1987) C-283-C-287. doi:10.1111/j.1151-2916.1987.tb04901.x.

[140] G.N. Babini, A. Bellosi, C. Galassi, Characterization of hot-pressed silicon nitride-based materials by microhardness measurements, J. Mater. Sci. 22 (1987) 1687–1693. doi:10.1007/BF01132393.

[141] A.K. Mukhopadhyay, S.K. Datta, D. Chakraborty, Hardness of silicon nitride and sialon, Ceram. Int. 17 (1991) 121–127. doi:10.1016/0272-8842(91)90040-7.

[142] P.F. Becher, Microstructural Design of Toughened Ceramics, J. Am. Ceram. Soc. 74 (1991) 255–269. doi:10.1111/j.1151-2916.1991.tb06872.x.

[143] G. Riedel, H. Bestgen, M. Herrmann, Correlation between structure and properties of Si_3N_4 materials with Y_2O_3/Al_2O_3 sintering additives, (1999).

[144] C.M. Wang, X. Pan, M.J. Hoffmann, R.M. Cannon, M. Rühle, Grain boundary films in rare-earth-glass-based silicon nitride, J. Am. Ceram. Soc. 79 (1996) 788–792. doi:10.1111/j.1151-2916.1996.tb07946.x.

[145] S. Stemmer, G. Roebben, O. Van Der Biest, Evolution of grain boundary films in liquid phase intered silicon nitride during high-temperature testing, Acta Mater. 46 (1998) 5599–5606. doi:10.1016/S1359-6454(98)00183-9.

[146] H.J. Kleebe, M.J. Hoffmann, M. Ruehle, Influence of secondary phase chemistry on grain boundary film thickness in silicon nitride, Zeitschrift Fuer Met. Res. Adv. Tech. 83 (1992) 610–617.

[147] B. Cotterell, J.R. Rice, Slightly curved or kinked cracks, Int. J. Fract. 16 (1980) 155–169.

[148] K.G. Schell, S. Wagner, P. Hettich, T. Fett, G. Rizzi, M.J. Hoffmann, Identification of residual stress layers at glass surfaces via crack terminating angles, J. Am. Ceram. Soc. 100 (2017) 4173–4179. doi:10.1111/jace.14964.

[149] Y. Kimura, K. Okada, Y. Enomoto, Sliding damage of silicon nitride in plane contact, Wear. 133 (1989) 147–161. doi:10.1016/0043-1648(89)90120-8.

[150] C.P. Doğan, J.A. Hawk, Microstructure and abrasive wear in silicon nitride ceramics, Wear. 250–251 (2001) 256–263. doi:10.1016/S0043-1648(01)00649-4.

[151] V.S.R. Murthy, H. Kobayashi, N. Tamari, S. Tsurekawa, T. Watanabe, K. Kato, Effect of doping elements on the friction and wear properties of SiC in unlubricated sliding condition, Wear. (2004). doi:10.1016/j.wear.2003.10.016.

Konferenzbeiträge

P. Zielonka, P. Schreiber, K.G. Schell, J. Schneider, E.C. Bucharsky, R. Oberacker, M.J. Hoffmann, Tribologische Eigenschaften von Si_3N_4 - SiC Kompositwerkstoffen, in: Die WerkstoffWoche 2017, 27.-29. September in Dresden, DGM Deutsche Gesellschaft für Materialkunde e.V., Frankfurt am Main, 2017.

P. Zielonka, P. Schreiber, E.C. Bucharsky, K.G. Schell, J. Schneider, M.J. Hoffmann, Development of Si_3N_4 – SiC Composites for Tribological Applications, in: 14th International Ceramics Congress: CIMTEC2018, 4.-8. Juni in Perugia, Italien, CIMTEC, Faenze, Italien, 2018.

Betreute studentische Arbeiten

S. Subotić, Untersuchung des R-Kurvenverhaltens von Siliziumnitrid- und Siliziumkarbidkompositen, Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, 2017.

G. Blätter, R-Kurvencharakterisierung von Si_3N_4-SiC Kompositen, Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, 2019.

Schriftenreihe
des Instituts für Angewandte Materialien

ISSN 2192-9963

Band 1 Prachai Norajitra
Divertor Development for a Future Fusion Power Plant.
ISBN 978-3-86644-738-7

Band 2 Jürgen Prokop
Entwicklung von Spritzgießsonderverfahren zur Herstellung von Mikrobauteilen durch galvanische Replikation.
ISBN 978-3-86644-755-4

Band 3 Theo Fett
New contributions to R-curves and bridging stresses – Applications of weight functions.
ISBN 978-3-86644-836-0

Band 4 Jérôme Acker
Einfluss des Alkali/Niob-Verhältnisses und der Kupferdotierung auf das Sinterverhalten, die Strukturbildung und die Mikrostruktur von bleifreier Piezokeramik $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$.
ISBN 978-3-86644-867-4

Band 5 Holger Schwaab
Nichtlineare Modellierung von Ferroelektrika unter Berücksichtigung der elektrischen Leitfähigkeit.
ISBN 978-3-86644-869-8

Band 6 Christian Dethloff
Modeling of Helium Bubble Nucleation and Growth in Neutron Irradiated RAFM Steels.
ISBN 978-3-86644-901-5

Band 7 Jens Reiser
Duktilisierung von Wolfram. Synthese, Analyse und Charakterisierung von Wolframlaminaten aus Wolframfolie.
ISBN 978-3-86644-902-2

Band 8 Andreas Sedlmayr
Experimental Investigations of Deformation Pathways in Nanowires.
ISBN 978-3-86644-905-3

Band 9 Matthias Friedrich Funk
Microstructural stability of nanostructured fcc metals during cyclic deformation and fatigue.
ISBN 978-3-86644-918-3

Band 10 Maximilian Schwenk
Entwicklung und Validierung eines numerischen Simulationsmodells zur Beschreibung der induktiven Ein- und Zweifrequenzrandschichthärtung am Beispiel von vergütetem 42CrMo4.
ISBN 978-3-86644-929-9

Band 11 Matthias Merzkirch
Verformungs- und Schädigungsverhalten der verbundstranggepressten, federstahldrahtverstärkten Aluminiumlegierung EN AW-6082.
ISBN 978-3-86644-933-6

Band 12 Thilo Hammers
Wärmebehandlung und Recken von verbundstranggepressten Luftfahrtprofilen.
ISBN 978-3-86644-947-3

Band 13 Jochen Lohmiller
Investigation of deformation mechanisms in nanocrystalline metals and alloys by in situ synchrotron X-ray diffraction.
ISBN 978-3-86644-962-6

Band 14 Simone Schreijäg
Microstructure and Mechanical Behavior of Deep Drawing DC04 Steel at Different Length Scales.
ISBN 978-3-86644-967-1

Band 15 Zhiming Chen
Modelling the plastic deformation of iron.
ISBN 978-3-86644-968-8

Band 16 Abdullah Fatih Çetinel
Oberflächendefektausheilung und Festigkeitssteigerung von niederdruckspritzgegossenen Mikrobiegebalken aus Zirkoniumdioxid.
ISBN 978-3-86644-976-3

Band 17 Thomas Weber
Entwicklung und Optimierung von gradierten Wolfram/ EUROFER97-Verbindungen für Divertorkomponenten.
ISBN 978-3-86644-993-0

Band 18 Melanie Senn
Optimale Prozessführung mit merkmalsbasierter Zustandsverfolgung.
ISBN 978-3-7315-0004-9

Band 19 Christian Mennerich
Phase-field modeling of multi-domain evolution in ferromagnetic shape memory alloys and of polycrystalline thin film growth.
ISBN 978-3-7315-0009-4

Band 20 Spyridon Korres
On-Line Topographic Measurements of Lubricated Metallic Sliding Surfaces.
ISBN 978-3-7315-0017-9

Band 21 Abhik Narayan Choudhury
Quantitative phase-field model for phase transformations in multi-component alloys.
ISBN 978-3-7315-0020-9

Band 22 Oliver Ulrich
Isothermes und thermisch-mechanisches Ermüdungsverhalten von Verbundwerkstoffen mit Durchdringungsgefüge (Preform-MMCs).
ISBN 978-3-7315-0024-7

Band 23 Sofie Burger
High Cycle Fatigue of Al and Cu Thin Films by a Novel High-Throughput Method.
ISBN 978-3-7315-0025-4

Band 24 Michael Teutsch
Entwicklung von elektrochemisch abgeschiedenem LIGA-Ni-Al für Hochtemperatur-MEMS-Anwendungen.
ISBN 978-3-7315-0026-1

Band 25 Wolfgang Rheinheimer
Zur Grenzflächenanisotropie von $SrTiO_3$.
ISBN 978-3-7315-0027-8

Band 26 Ying Chen
Deformation Behavior of Thin Metallic Wires under Tensile and Torsional Loadings.
ISBN 978-3-7315-0049-0

Die Bände sind unter www.ksp.kit.edu als PDF frei verfügbar oder als Druckausgabe bestellbar.

Band 27 Sascha Haller
Gestaltfindung: Untersuchungen zur Kraftkegelmethode.
ISBN 978-3-7315-0050-6

Band 28 Nicht erschienen

Band 29 Gunnar Picht
Einfluss der Korngröße auf ferroelektrische Eigenschaften dotierter $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ Materialien.
ISBN 978-3-7315-0106-0

Band 30 Esther Held
Eigenspannungsanalyse an Schichtverbunden mittels inkrementeller Bohrlochmethode.
ISBN 978-3-7315-0127-5

Band 31 Pei He
On the structure-property correlation and the evolution of Nanofeatures in 12-13.5% Cr oxide dispersion strengthened ferritic steels.
ISBN 978-3-7315-0141-1

Band 32 Jan Hoffmann
Ferritische ODS-Stähle – Herstellung, Umformung und Strukturanalyse.
ISBN 978-3-7315-0157-2

Band 33 Wiebke Sittel
Entwicklung und Optimierung des Diffusionsschweißens von ODS Legierungen.
ISBN 978-3-7315-0182-4

Band 34 Osama Khalil
Isothermes Kurzzeitermüdungsverhalten der hoch-warmfesten Aluminium-Knetlegierung 2618A (AlCu2Mg1,5Ni).
ISBN 978-3-7315-0208-1

Band 35 Nicht erschienen

Band 36 Christoph Hage
Grundlegende Aspekte des 2K-Metallpulverspritzgießens.
ISBN 978-3-7315-0217-3

Band 37 Bartłomiej Albiński
Instrumentierte Eindringprüfung bei Hochtemperatur für die Charakterisierung bestrahlter Materialien.
ISBN 978-3-7315-0221-0

Band 38 Tim Feser
Untersuchungen zum Einlaufverhalten binärer alpha-Messinglegierungen unter Ölschmierung in Abhängigkeit des Zinkgehaltes.
ISBN 978-3-7315-0224-1

Band 39 Jörg Ettrich
Fluid Flow and Heat Transfer in Cellular Solids.
ISBN 978-3-7315-0241-8

Band 40 Melanie Syha
Microstructure evolution in strontium titanate Investigated by means of grain growth simulations and x-ray diffraction contrast tomography experiments.
ISBN 978-3-7315-0242-5

Band 41 Thomas Haas
Mechanische Zuverlässigkeit von gedruckten und gasförmig abgeschiedenen Schichten auf flexiblem Substrat.
ISBN 978-3-7315-0250-0

Band 42 Aron Kneer
Numerische Untersuchung des Wärmeübertragungsverhaltens in unterschiedlichen porösen Medien.
ISBN 978-3-7315-0252-4

Band 43 Manuel Feuchter
Investigations on Joule heating applications by multiphysical continuum simulations in nanoscale systems.
ISBN 978-3-7315-0261-6

Band 44 Alexander Vondrous
Grain growth behavior and efficient large scale simulations of recrystallization with the phase-field method.
ISBN 978-3-7315-0280-7

Band 45 Tobias Kennerknecht
Fatigue of Micro Molded Materials – Aluminum Bronze and Yttria Stabilized Zirconia.
ISBN 978-3-7315-0293-7

Band 46 Christopher Scherr
Elektrochemisches Verhalten von Lithium-Schwefel-Zellen mit unterschiedlicher Kathodenstruktur.
ISBN 978-3-7315-0296-8

Band 47 Konstantin Frölich
Der Decal-Prozess zur Herstellung katalysatorbeschichteter Membranen für PEM-Brennstoffzellen.
ISBN 978-3-7315-0334-7

Band 48 Benedikt Haspel
Werkstoffanalytische Betrachtung der Eigenschaften von mittels neuartiger RTM-Fertigungsprozesse hergestellten glasfaserverstärkten Polymerverbunden.
ISBN 978-3-7315-0337-8

Band 49 Marco Berghoff
Skalenübergreifende Modellierung und Optimierung vom atomistischen kristallinen Phasenfeldmodell bis zur mesoskopischen Phasenfeldmethode.
ISBN 978-3-7315-0416-0

Band 50 Michael Selzer
Mechanische und Strömungsmechanische Topologieoptimierung mit der Phasenfeldmethode.
ISBN 978-3-7315-0431-3

Band 51 Michael Mahler
Entwicklung einer Auswertemethode für bruchmechanische Versuche an kleinen Proben auf der Basis eines Kohäsivzonenmodells.
ISBN 978-3-7315-0441-2

Band 52 Christoph Bohnert
Numerische Untersuchung des Verformungs- und Bruchverhaltens von einkristallinem Wolfram auf mikroskopischer Ebene.
ISBN 978-3-7315-0444-3

Band 53 Stefan Guth
Schädigung und Lebensdauer von Nickelbasislegierungen unter thermisch-mechanischer Ermüdungsbeanspruchung bei verschiedenen Phasenlagen.
ISBN 978-3-7315-0445-0

Band 54 Markus Klinsmann
The Effects of Internal Stress and Lithium Transport on Fracture in Storage Materials in Lithium-Ion Batteries.
ISBN 978-3-7315-0455-9

Band 55 Thomas Straub
Experimental Investigation of Crack Initiation in Face-Centered Cubic Materials in the High and Very High Cycle Fatigue Regime.
ISBN 978-3-7315-0471-9

Band 56 Maren Lepple
Kupfer- und Eisenoxide als Konversions-Elektrodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien: Thermodynamische und Elektrochemische Untersuchungen.
ISBN 978-3-7315-0482-5

Band 57 Stefan Andreas Slaby
Charakterisierung und Bewertung der Zug- und Ermüdungseigenschaften von Mikrobauteilen aus 17-4PH Edelstahl. Ein Vergleich von mikropulverspritzgegossenem und konventionell hergestelltem Material.
ISBN 978-3-7315-0484-9

Band 58 Kumar Ankit
Phase-field modeling of microstructural pattern formation in alloys and geological veins.
ISBN 978-3-7315-0491-7

Band 59 Kuo Zhang
Characterization and Modeling of the Ratcheting Behavior of the Ferritic-Martensitic Steel P91.
ISBN 978-3-7315-0503-7

Band 60 Nicht erschienen

Band 61 Fabian Lemke
Untersuchung des Sinterverhaltens von $SrTiO_3$ unter Berücksichtigung der Defektchemie.
ISBN 978-3-7315-0510-5

Band 62 Johannes Kümmel
Detaillierte Analyse der Aufbauschneidenbildung bei der Trockenzerspanung von Stahl C45E mit Berücksichtigung des Werkzeugverschleißes.
ISBN 978-3-7315-0518-1

Band 63 László Hagymási
Modellierung der Stoffübertragung beim Niederdruckcarbonitrieren mit Ammoniak und Acetylen.
ISBN 978-3-7315-0568-6

Band 64 Reza Eslami
A novel micro-mechanical model for prediction of multiaxial high cycle fatigue at small scales.
ISBN 978-3-7315-0583-9

Band 65 Sebastian Schulz
Phase-field simulations of multi-component solidification and coarsening based on thermodynamic datasets.
ISBN 978-3-7315-0618-8

Band 66 Markus Stricker
Die Übertragung von mikrostrukturellen Eigenschaften aus der diskreten Versetzungsdynamik in Kontinuumsbeschreibungen.
ISBN 978-3-7315-0658-4

Band 67 Luis Straßberger
Untersuchung und Modellierung des viskoplastischen Verformungsverhaltens oxidpartikelverstärkter Stähle.
ISBN 978-3-7315-0674-4

Band 68 Mark Wobrock
Microplasticity of idealized single crystalline Ag cantilevers characterized with methods of high resolution.
ISBN 978-3-7315-0682-9

Band 69 Amritesh Kumar
Micromechanical study on the deformation behaviour of directionally solidified NiAl-Cr eutectic composites.
ISBN 978-3-7315-0694-2

Band 70 Johannes Hötzer
Massiv-parallele und großskalige Phasenfeldsimulationen zur Untersuchung der Mikrostrukturentwicklung.
ISBN 978-3-7315-0693-5

Band 71 Thomas Hupfer
Herstellung von LATP für den Einsatz als Festkörper-elektrolyt und dessen Eigenschaften.
ISBN 978-3-7315-0702-4

Band 72 Florentin Pottmeyer
Schädigungsverhalten von in CFK-Laminaten eingebetteten Inserts unter bauteilnahen Beanspruchungen.
ISBN 978-3-7315-0719-2

Die Bände sind unter www.ksp.kit.edu als PDF frei verfügbar oder als Druckausgabe bestellbar.

Band 73 Andres Höweling
Untersuchung der Hochvoltstabilität und Tiefentladung von dotierten $LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O_4$-Hochvoltspinellen.
ISBN 978-3-7315-0728-4

Band 74 Tabea Gisela Schwark
Deformation and Fracture Properties of the Soft Magnetic Composite Somaloy 700 3P on Different Length Scales.
ISBN 978-3-7315-0759-8

Band 75 Klaudia Lichtenberg
Metallmatrixverbunde mit Verstärkungselementen aus metallischem Glas $Ni_{60}Nb_{20}Ta_{20}$ – Herstellung und Charakterisierung.
ISBN 978-3-7315-0782-6

Band 76 Claudio Findeisen
Charakterisierung und Modellierung von instabilen Metamaterialien.
ISBN 978-3-7315-0869-4

Band 77 Nilesha Mishra
Influence of strain on the functionality of ink-jet printed thin films and devices on flexible substrates.
ISBN 978-3-7315-0853-3

Band 78 Simon Werner Bonk
Plastische Verformungsmechanismen in hochgradig kaltgewalzten, ultrafeinkörnigen Wolframblechen.
ISBN 978-3-7315-0878-6

Band 79 Tim Gräning
Herstellung, Charakterisierung und Optimierung von austenitischen ODS Stählen.
ISBN 978-3-7315-0732-1

Band 80 Peter Rupp
Herstellung, Prüfung und Modellierung neuartiger hybrider Aluminiumschaum-CFK-Sandwichverbunde.
ISBN 978-3-7315-0880-9

Band 81 Benjamin Sebastian Ehreiser
Einfluss mechanischer Lasten auf die Herstellung von Stahl-Glaskeramik-Verbunden.
ISBN 978-3-7315-0954-7

Band 82 Hans Giel
Weiterentwicklung experimenteller Methoden zur Ermittlung thermodynamischer Werkstoffdaten von Lithium-Ionen-Batterien.
ISBN 978-3-7315-0981-3

Band 83 Anna Trauth
Characterisation and Modelling of Continuous-Discontinuous Sheet Moulding Compound Composites for Structural Applications.
ISBN 978-3-7315-0950-9

Band 84 Jonas Johannes Hüther
The Impact of Recycling on the Fibre and the Composite Properties of Carbon Fibre Reinforced Plastics.
ISBN 978-3-7315-0983-7

Band 85 Nicolas A. Mayer
Thermodynamik von Kobaltoxid Anodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien und ihr elektrochemisches Verhalten.
ISBN 978-3-7315-0996-7

Band 86 Ulrich Führer
Untersuchung und Modellierung des Haltezeiteinflusses auf die zyklische Entfestigung ferritisch-martensitischer Stähle.
ISBN 978-3-7315-0837-3

Band 87 Ebru Cihan
Structure evolution in tribological interfaces studied by multilayer model alloys.
ISBN 978-3-7315-0999-8

Band 88 Markus Sudmanns
Entwicklung einer Kontinuumsbeschreibung für die Versetzungsmobilität in Versetzungsnetzwerken.
ISBN 978-3-7315-1001-7

Band 89 Tao Zhang
Phase-field Modeling of Phase Changes and Mechanical Stresses in Electrode Particles of Secondary Batteries.
ISBN 978-3-7315-1002-4

Band 90 Markus Ganser
On the Electro-Chemo-Mechanical Coupling in Solid State Batteries and its Impact on Morphological Interface Stability.
ISBN 978-3-7315-1047-5

Band 91 Michael Kellner
Modellierung mehrkomponentiger Materialsysteme für die Phasenfeldmethode und Analyse der simulierten Mikrostrukturen.
ISBN 978-3-7315-1044-4

Band 92 Felix Schröckert
Herstellung dünner Folien aus Lithium-Lanthan-Titanat zur Anwendung als Festkörperelektrolyt.
ISBN 978-3-7315-1008-6

Band 93 Ephraim Schoof
Chemomechanische Modellierung der Wärmebehandlung von Stählen mit der Phasenfeldmethode.
ISBN 978-3-7315-1050-5

Band 94 Alexander Valentin Brabänder
Registrierende Härtemessung an neutronenbestrahlten Materialien bei hohen Temperaturen.
ISBN 978-3-7315-1097-0

Band 95 Denny Schmidt
Einfluss der Kompaktierung auf die Elektrodenmikrostruktur und elektrochemische Performance bei Lithium-Ionen-Zellen.
ISBN 978-3-7315-1098-7

Band 96 Svenja Dittrich
Entwicklung von Siebdruckpasten zur Herstellung von Glaslotfügungen für die Festoxidbrennstoffzelle.
ISBN 978-3-7315-1085-7

Band 97 Michael Dippon
Bestimmung der Betriebsgrenzen für das Schnellladen von Lithium-Ionen Batterien.
ISBN 978-3-7315-1123-6

Band 98 Patricia Haremski
Diffusionseigenschaften von Nickel in einer Festoxid-Brennstoffzelle.
ISBN 978-3-7315-1124-3

Band 99 Florian Wankmüller
Mehrskalige Charakterisierung der Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC).
ISBN 978-3-7315-1142-7

Band 100 Niklas Russner
Modellgestützte Analyse des Stackbetriebs von Festoxidzellen.
ISBN 978-3-7315-1144-1

Band 101 Theo Fett, Karl G. Schell, Ethel C. Bucharsky, Gabriele Rizzi, Pascal Hettich, Susanne Wagner, Michael J. Hoffmann
Consequences of hydroxyl generation by the silica/water reaction - Part I: Diffusion and Swelling.
ISBN 978-3-7315-1148-9

Band 102 Theo Fett, Karl G. Schell, Ethel C. Bucharsky, Gabriele Rizzi, Susanne Wagner, Michael J. Hoffmann
Consequences of hydroxyl generation by the silica/water reaction - Part II: Global and local Swelling
Part III: Damage and Young's Modulus.
ISBN 978-3-7315-1159-5

Band 103 Johannes Dornheim
Modellfreies Lernen optimaler zeitdiskreter Regelungsstrategien für Fertigungsprozesse mit endlichem Zeithorizont.
ISBN 978-3-7315-1158-8

Band 104 Markus Muth
Grundlagenuntersuchungen an intrinsisch gefertigten lasttragenden FVK/Metall-Hybridträgern.
ISBN 978-3-7315-1161-8

Band 105 Oleg Birkholz
Modeling transport properties and electrochemical performance of hierarchically structured lithium-ion battery cathodes using resistor networks and mathematical half-cell models.
ISBN 978-3-7315-1172-4

Die Bände sind unter www.ksp.kit.edu als PDF frei verfügbar oder als Druckausgabe bestellbar.

Band 106 Verena Irene Becker
Modellierung der Mechanik und der effektiven Transporteigenschaften von partikulären Kathoden sowie deren Einfluss auf die elektrochemische Performance von Lithium-Ionen-Batterien.
ISBN 978-3-7315-1174-8

Band 107 Nikolai Zimber
Nanoskalige Analytik der Mikrostruktur von hochdosig bestrahltem Beryllium.
ISBN 978-3-7315-1178-6

Band 108 Francesco Mazzocchi
Development of NbN based Kinetic Inductance Detectors on sapphire and diamond substrates for fusion plasma polarimetric diagnostics.
ISBN 978-3-7315-1181-6

Band 109 Adrian Schmidt
Multiskalige Modellierung von Lithium-Ionen-Batterien.
ISBN 978-3-7315-1227-1

Band 110 Maximilian Röhe
Dynamic Model-based Analysis of Oxygen Reduction Reaction in Gas Diffusion Electrodes.
ISBN 978-3-7315-1234-9

Band 111 Michael Späth
Phasenfeldmodellierung von Bruchbildungs-, Kristallisations- und Auflösungsvorgängen in hydrothermalen Umgebungen.
ISBN 978-3-7315-1242-4

Band 112 Friedemann Streich
Numerische Modellierung und Simulation von bleifreien Relaxor-Ferroelektrikum-Kompositen.
ISBN 978-3-7315-1259-2

Band 113 Paul S. Zielonka
Entwicklung und Charakterisierung von Siliziumnitrid-/Siliziumkarbidkompositen für den Einsatz in tribologisch hochbeanspruchten Gleitsystemen.
ISBN 978-3-7315-1269-1

KARLSRUHER INSTITUT FÜR TECHNOLOGIE (KIT)
SCHRIFTENREIHE DES INSTITUTS FÜR ANGEWANDTE MATERIALIEN

Im Rahmen dieser Arbeit werden Siliziumnitrid–/Siliziumkarbidkompositwerkstoffe für tribologisch hochbeanspruchte Anwendungen entwickelt und charakterisiert. Bei der Charakterisierung der Kompositwerkstoffe wird der Zusammenhang zwischen dem Herstellungsprozess und der entstehenden Mikrostruktur dargestellt. Die Gefügestrukturen der Komposite unterscheiden sich dabei je nach Siliziumkarbidgehalt. Der Einfluss des SiC konnte auch bei den durchgeführten mechanischen Untersuchungen festgestellt werden. Es wird dargelegt, wie das Siliziumkarbid das Risswachstumsverhalten und somit die Bruchzähigkeit sowie das R-Kurvenverhalten beeinflusst.
Tribologisch wurden die Werkstoffe in Modellversuchen im reversierenden Gleitkontakt untersucht. Die entwickelten Komposite zeigen dabei sehr gutes Reib- und Verschleißverhalten, womit das große Potenzial dieser Werkstoffe dargestellt werden konnte.

ISSN 2192-9963
ISBN 978-3-7315-1269-1

ISBN 978-3-7315-1269-1
9 783731 512691

Gedruckt auf FSC-zertifiziertem Papier